

KOSTEIKKOSEDIMENTIN FOSFORIVARAT JA NIIDEN KÄYTTÖKELPOISUUS KASVEILLE

Janne Heikkinen

Pro gradu –työ
Helsingin yliopisto
Elintarvike- ja ympäristö-
tieteiden laitos / maaperä- ja
ympäristötiede
Maaliskuu 2011

Alkusanat

Tämä pro gradu –tutkielma on tehty Helsingin yliopiston Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitoksella maaperä- ja ympäristötieteen pääaineeseen. Työni tutkimuskohteena ollut kosteikko kuuluu TEHO-hankkeen (Tehoa maatalouden vesiensuojeluun) kosteikkotutkimukseen. Maa- ja metsätalousministeriön ja ympäristöministeriön rahoittamassa sekä Varsinais-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen (ELY-keskus), MTK-Satakunnan ja MTK-Varsinais-Suomen toteuttamassa TEHO-hankkeessa kehitetään ja toteutetaan käytännön vesiensuojelutoimenpiteitä yhteistyössä lounaissuomalaisen maatalousyrittäjien kanssa. Kiitän mahdollisuuttani osallistua TEHO-hankkeeseen.

Haluan esittää kiitokseni työni ohjaajalle, maaperä- ja ympäristötieteen professori Markku Yli-Hallalle asiantuntevasta ja rakentavasta kritiikistä, sekä kannustavasta suhtautumisesta työhöni. Erityiset kiitokseni haluan osoittaa myös professori Helinä Hartikaiselle uusien ideoiden ja näkökulmien esittämisestä. Lämpimät kiitokset TEHO-hankkeen koordinaattorille Airi Kulmalalle ja suunnittelija Kimmo Rasalle, sekä muille TEHO-hankkeen työntekijöille, MTK:n säätiölle ja Maa- ja vesitekniikan tuki ry:lle, jotka mahdollistivat tämän tutkimuksen teon.

Helsingissä Maaliskuussa 2011

Janne Heikkinen

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta		Laitos — Institution — Department Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos	
Tekijä — Författare — Author Janne Heikkinen			
Työn nimi — Arbetets titel — Title Kosteikkosedimentin fosforivarat ja niiden käyttökelpoisuus kasveille			
Oppiaine — Läroämne — Subject Maaperä- ja ympäristötiede			
Työn laji — Arbetets art — Level Pro gradu -tutkielma		Aika — Datum — Month and year Maaliskuu 2011	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages 67 s. + 3liites.
<p>Tiivistelmä — Referat — Abstract</p> <p>Maatalouden ympäristötukiohjelmalla pyritään vähentämään maatalouden ravinnekuormitusta, sillä valtaosa fosforin hajakuormituksesta on peräisin maataloudesta. Maataloudesta peräisin olevan fosforin rehevöittävää vaikutusta vesistöissä voidaan pyrkiä vähentämään kosteikoilla, joiden päätarkoituksena on saada valumaveden mukana erodoitunut maa-aines sedimentoitumaan kosteikon pohjalle. Kosteikkojen toimivuudesta ja vesiensuojelun merkityksestä on kuitenkin Suomessa tehdyissä tutkimuksissa saatu ristiriitaisia tuloksia. Tämän työn tavoitteena on selvittää maa-analyysien avulla, mitä valuma-alueelta erodoitunut fosforille tapahtuu kosteikon sedimentissä ja kuinka hyvin sedimentoitunut aines soveltuu kasvualustaksi kasvintuotannossa.</p> <p>Valuma-alueen maanäytteitä ja kosteikon sedimenttinäytteitä vertailemalla havaittiin kosteikossa tapahtuvan erodoituneen maa-aineksen lajittumista. Kosteikosta otetussa sedimenttinäytteessä oli 48 % enemmän savesta kuin valumapellon muokkauskerroksen maanäytteissä. Lisäksi havaittiin, että savespitoisuuden lisääntyminen lisäsi sedimentin reaktiivista pinta-alaa, koska sedimentissä oli 45 % enemmän alumiini- ja rautahydroksideja kuin valuma-alueelta otetuissa maanäytteissä. Hydroksidien runsauden takia fosforin sorptiokapasiteetti oli sedimentissä 52 % suurempi kuin valuma-alueelta otetuissa näytteissä. Sedimenttinäytteiden fosforin sorptiokyllästysaste oli kuitenkin samansuuruinen verrattuna valuma-alueelta otettuihin näytteisiin, sillä hapettuneessa sedimentissä oli 50 % enemmän alumiini- ja rautahydroksidien sitomaa fosforia.</p> <p>Näytteenottohetkellä sedimentti oli pelkistyneessä tilassa, jolloin sen vesiuttoisen fosforin määrä oli huomattavasti suurempi kuin hapettuneessa sedimentissä. Vastaavasti sedimentin hapettuessa fosforin sorptiokyky kasvoi huomattavasti, sillä pelkistyneestä sedimentistä desorboitui fosforia kosteikon veteen. Tämä havaittiin myös astiakokeessa, sillä sedimentissä kasvanut raiheinä kärsi voimakkaasta fosforin puutoksesta niillä lannoitustasoilla, joilla valuma-alueen maanäytteessä kasvaneella raiheinällä ei silmämääräisesti havaittu esiintyvän puutosoireita. Sedimentin toiselle sadolle annettulla kolminkertaisella fosforin lisälannoituksella saavutettiin samansuuruiset sadon kuiva-ainemäärät, fosforipitoisuudet ja fosforin otot kuin valuma-alueen maanäytteissä kasvaneella ensimmäisellä sadolla oli.</p> <p>Astiakokeen tulosten perusteella pelkistyneessä tilassa ollut sedimentti soveltuu heikosti kasvintuotannon kasvualustaksi suuren fosforisorptiokykynsä ansiosta. Parhaiten sedimentti soveltuisi runsaasti helpoliukoista fosforia sisältäville alueille, kuten karjan jalottelutarhan pohjamateriaaliksi, vähentämään ympäristöön kohdistuvaa fosforikuormitusta.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords Fosfori, desorptio, sorptio, astiakoe, valuma-alue, kosteikko, sedimentti, pelkistyneet olot			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited Maaperä- ja ympäristötieteen osaston käsikirjasto			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information Julkaistaan Pro Terra -sarjassa			

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty Faculty of Agriculture and Forestry		Laitos — Institution — Department Department of Food and Environmental Sciences	
Tekijä — Författare — Author Janne Heikkinen			
Työn nimi — Arbetets titel — Title Characterization and plant-availability of phosphorus in the sediment of a constructed wetland			
Oppiaine — Läroämne — Subject Environmental Soil Science			
Työn laji — Arbetets art — Level Master's thesis		Aika — Datum — Month and year March 2011	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages 67 p. + 3 annex.
<p>Tiivistelmä — Referat — Abstract</p> <p>The ambition of the agricultural environmental programme is to reduce nutrient load, because greater part of the diffuse loading of phosphorus is caused by agriculture. A eutrophic influence of the phosphorus in water systems tends to be limited inter alia by constructed wetlands. Their main task is to allow sedimentation of eroded soil into the bottom of the wetlands. There is ambiguity on the findings of the functionality and the importance of the prevention of water loading among scientific research in Finland. The aim of this study is to examine by utilizing soil analyses what happens to the basin water eroded phosphorus in the wetland sediment and whether the sedimentary constituent of the soil be suitable for a substratum of plant production.</p> <p>Comparing the samples of basin soil and wetland sediments revealed that the eroded constituent of the basin soil got assorted on wetlands. The samples collected from the wetlands contained 48 % more clay than the samples collected from the basin soil. The growth of the clay concentration increased the reactive area of the sediment. In consequence, it contained 45 % more hydroxides of aluminium and iron in the samples of the sediment than the samples of the basin soil. Because of the hydroxides, the phosphorus sorption capacity was 52 % higher than in the samples of the basin soil. However, the degree of phosphorus saturation was equal in the sediment and basin soil, because the oxidized sediment contained 50 % more phosphorus extracted from hydroxides of aluminium and iron.</p> <p>At the time of sampling the sediment was in reduced state and the amount of its water extracable phosphorus was significantly higher compared to the oxidized sediment. Correspondingly, when the sediment became oxidized the sorption capacity for phosphorus increased significantly, therefore the phosphorus was desorbed from reduced sediment to the wetlands water. This was also proven in a pot experiment, where rye-grass that grew in the sediment suffered from a severe shortage of phosphorus. In contrast, rye-grass grown in the basin soil didn't suffer from the deficiency of phosphorus at the same fertilization levels. After threefold extra fertilization of phosphorus, the dry matter yield, concentration of phosphorus and uptake of phosphorus on the second yield grown in sediment were equal to the results of the first yield grown in basin soil.</p> <p>According to the results of the pot experiment, the sediment in reduced state is weakly suitable for the substratum of plant production, because the sorption capacity of phosphorus is high. Instead, sediment suits well to be utilized in the areas wherein the soil includes plenty of easy soluble phosphorus, such as for the material of subgrade for the corral of livestock, because the sediment reduces the load of phosphorus directed to the environment.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords Phosphorus, desorption, sorptio, pot experiment, basin soil, wetland, sediment			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited Division of Environmental Soil Science			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information Publication in Pro Terra series			

Sisällysluettelo

1	Johdanto	3
2	Fosfori maassa.....	4
2.1	Fosforin pidätyminen maahan.....	5
2.2	Fosforin kulkeutuminen maasta vesistöön	8
2.3	Biologisesti käyttökelpoisen P:n määrittäminen	9
3	Kosteikko ja sen toiminta fosforin pidättäjänä.....	10
3.1	Kosteikkojen hoito	14
4	Tutkimuksen tavoite.....	14
5	Aineisto ja menetelmät.....	15
5.1	Tutkimuskohde.....	15
5.2	Näytteiden otto ja esikäsittely	15
5.3	Analyysimenetelmät.....	17
5.3.1	Lajitekoostumus	18
5.3.2	Kokonaishiili ja -typpi sekä pH ja johtoluku	20
5.3.3	Kokonaisfosfori.....	20
5.3.4	Epäorgaanisen fosforin fraktiointi.....	21
5.3.5	Fosforin kyllästysaste.....	21
5.3.6	Vesiuuttainen fosfori sekä sorptio- ja desorptioisotermit	22
5.3.7	Astiakoe	24
5.4	Laadunvarmistus	27
5.5	Tilastolliset menetelmät	27
6	Tulokset.....	28
6.1	Valuma-alue ja sedimentti	28
6.1.1	Lajitekoostumus	28
6.1.1	Kokonaishiili ja -typpi sekä pH ja johtoluku	28
6.1.2	Epäorgaanisen fosforin fraktiot ja kokonaisfosfori.....	29
6.1.3	Fosforin kyllästysaste.....	31
6.1.4	Fosforin sorptio-desorptioisotermit.....	33
6.1.5	Vesiuuttainen fosfori.....	35
6.2	Astiakokeen tulokset	39
7	Tulosten tarkastelu	46
7.1	Sedimentoitumisen vaikutus P:n pidättymiseen.....	46
7.2	Fosforin fraktiot	47
7.2.1	Kokonaisfosfori ja orgaaninen fosfori	47
7.2.2	Hydroksideihin pidätyntä fosfori	48

7.3	Vesiuuttoisen P:n määrä.....	50
7.4	Sorptio-desorptioisotermit	52
7.5	Astiakoe	54
7.5.1	Kasvustojen kuiva-ainesadot ja fosforipitoisuudet	55
7.5.2	Kasvustojen fosforiotto ja fosforilannoituksen hyväksikäyttöaste	56
7.5.3	Kasvualustan pH-muutos	57
8	Johtopäätökset.....	58
9	Lähteet.....	61
Liite 1	68

1 Johdanto

Maatalous on suurin yksittäinen vesistöjen rehevöitymistä aiheuttava fosforin (P) lähde. Fosfori on sisävesissä ja osin saaristomerellä minimiravinne. Vuosina 2000-2004 maatalouden osuus vesistöjen P-kuormitukset oli noin 60 % (Nyroos ym. 2006). Suurin osa maatalouden ravinnekuormituksesta tulee vesistöihin keväällä lumien sulamisvesien ja syyssateiden mukana (Ekholm 1994, Braskerud 2005). Keväisin ja syksyisin peltomaa on usein paljas ja muokattu, mikä edistää eroosiota ja ravinnepestä. Keväällä pintavalunta voi olla hyvinkin suurta, sillä routainen maa ei läpäise vettä, ja sulavedet juoksevat pitkin pellonpintaa vieden mukanaan kiintoainesta ja liuenneita P:a. Viljelykäytännöillä voidaan vähentää huomattavasti eroosiota. Kynnön jättäminen kevääseen tai kevyempi maanmuokkaustapa vähentää eroosioherkkyyttä. Kevennetty muokkaustapa voi kuitenkin lisätä pintavaluntaa, jolloin valumaveteen liuenneen P:n määrä lisääntyy (Uusitalo ym. 2007).

Suomalaisten peltujen P-tase on kauan ollut positiivinen, mikä on nostanut peltujen P-pitoisuuksia. Maatalouden fosforikuormitus on kasvanut 1960- ja 1970-luvulta lähtien, jolloin helppoliukoisen P:n kasvu oli kaikkein nopeinta (Mäntylähti 2003). Pelloille annetut P-lannoitusmäärät lähtivät laskuun 1980-luvun lopulla lannoitussuositusten mukaisesti, kun huolestuttiin P:n aiheuttamista vesistövaikutuksista (Uusitalo ym. 2008). Helppoliukoisen P:n määrä ei lähtenyt kuitenkaan laskuun lannoitemäärän vähentyessä, vaan on lisääntynyt 2000-luvulle tultaessa $13,9 \text{ mg l}^{-1}$ (Mäntylähti 2003), sillä P-tase on ollut positiivinen viime vuosiin asti. Varsinais-Suomessa viljanviljely on ollut hyvin intensiivistä, ja tästä johtuen Varsinais-Suomen helppoliukoisen P:n määrät ovat olleet jatkuvasti koko maan keskiarvotasoa korkeammalla. 2000-luvun vaihteessa Varsinais-Suomen helppoliukoisen P:n pitoisuus oli $17,7 \text{ mg l}^{-1}$ (Mäntylähti 2003). Viljavuuspalvelu Oy:n mukaan ProAgria Farman alueella keskiarvoinen P-pitoisuus oli $17,7 \text{ mg l}^{-1}$, ja 33 % näytepelloista kuului P:n suhteen viljavuusluokkiin hyvä tai tyydyttävä vuosien 2006 ja 2009 välisenä aikana (Viljavuuspalvelu Oy). Viljavuusluokkiin korkea tai arveluttavan korkea kuului samaan aikaan jopa 21 % ProAgria Farman alueen näytteistä (Viljavuuspalvelu Oy). Varsinais-Suomen pelloilla on korkea savespitoisuus, mikä tekee maasta hyvin eroosioherkkää. Valumavedet

kulkeutuvat jokia pitkin suoraan Saaristomereen, sillä alueella on hyvin vähän järviä, joissa kiintoaineksen sedimentoitumista voisi tapahtua.

Suomen liittyttyä EU:iin vuonna 1995 sovellettiin maatalouden ympäristötukiohjelmaan kosteikot ja laskeutusaltaat, joiden avulla pyrittiin vähentämään maatalouden ravinnepäästöjä vesistöihin (Puustinen ym. 2001). Kosteikkojen toimintaa vesiensuojelussa on tutkittu useassa kehitys- ja tutkimushankkeessa (Puustinen ym. 2007), mutta niiden toiminnasta ei ole vielä riittävästi tietoa, ja osa tiedoista on ristiriitaista. Nykyisessä ympäristötukiohjelmassa tukikaudella 2007-2013 kosteikkojen asema maatalouden ympäristötoimenpiteenä on kasvanut edeltäviin tukikausiin verrattuna (Puustinen ym. 2007). Nopeutuva kosteikkojen perustamista vaatii myös tarkempia tutkimuksia kosteikkojen toiminnasta ja eritoten kosteikossa vallitsevien fysikaalisten, kemiallisten ja biologisten ilmiöiden vaikutuksien tuntemusta ravinteiden pidätykseen ja poistumiseen kosteikosta.

2 Fosfori maassa

Maassa P:a esiintyy eri muodoissa. Maassa alunperin oleva P on peräisin primäärisestä apatiittista. Biologisesti käyttökelpoinen P voidaan jakaa maanesteessä liukoiseena olevaan, labiiliin ja stabiiliin pooliin (Hartikainen 1991, Mengel ja Kirkby 2001). Maanesteeseen liennut P esiintyy epäorgaanisena fosfaattimuodossa ja on kasveille heti käyttökelpoista. Labiili P on kasveille potentiaalisesti käyttökelpoista orgaanista ja epäorgaanista P:a, ja stabiili P on kasveille käyttökeltvotonta epäorgaanista tai humuksessa olevaa P:a.

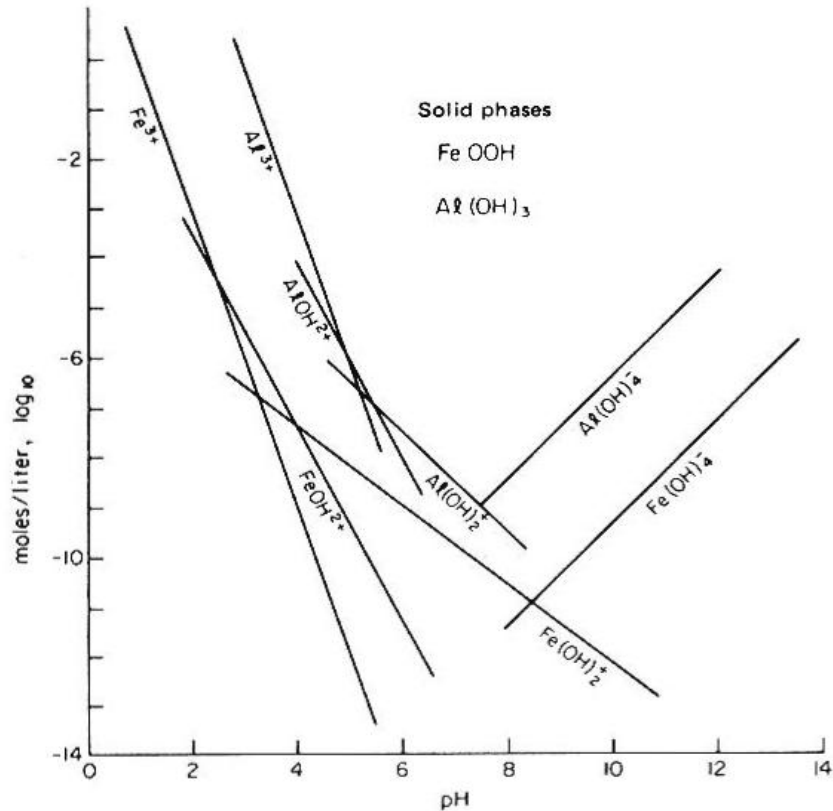
Maan liukoisen P:n määrä on hyvin pieni. Maanesteessä P-pitoisuus on muutamia kymmeniä mikrogrammoja maalitraa kohti (Hartikainen 1979). Liukoinen P voi esiintyä joko H_2PO_4^- - tai HPO_4^{2-} -ionina riippuen liuoksen pH:sta (Barber 1995). H_2PO_4^- -muoto on dominoiva happamassa ja on suomalaisissa maissa yleisempi fosfaattimuoto. Osa liukoisesta P:sta voi esiintyä orgaanisessa muodossa, mutta nämä ovat yleensä helposti hajotettavia yhdisteitä, jotka muuttuvat nopeasti mikrobitoiminnan seurauksena epäorgaaniseen muotoon (Barber 1995). Kemialliset lannoitteet sekä orgaanisen P:n

mineralisoituminen humuksesta, lannasta ja kasvien jäänteistä mikrobien toimesta lisäävät maan liukoista P:a. Lannan mukana tulee myös paljon epäorgaanista P:a.

2.1 Fosforin pidättyminen maahan

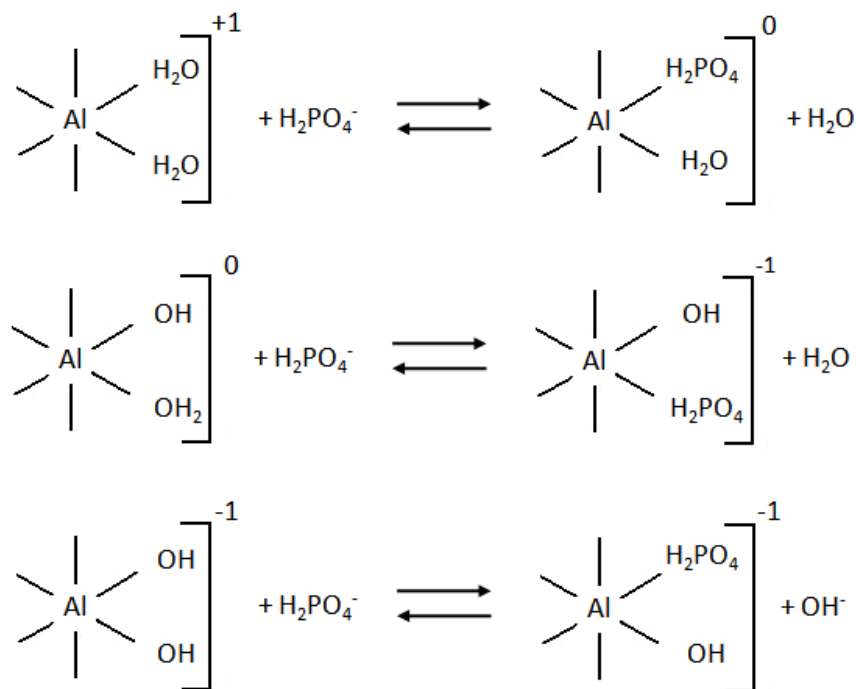
Labiili P on maan hiukkaspinnoille sitoutunutta P:a, joka on tasapainossa hiukkasia ympäröivän maaveden sisältämän epäorgaanisen P:n kanssa (Mengel ja Kirkby 2001). Näin labiili P toimii biologisesti käyttökelpoisen P:n varastona. Maapartikkelien pinnalle voi pidättyä useita satoja milligrammoja P:a maakiloa kohti (Hartikainen 1979). P:n pidättymistä eli adsorptiota ja vapautumista eli desorptiota säätelee tasapaino, jonka ansiosta kasveilla on käyttökelpoista P:a saatavilla, vaikka maanesteen P-pitoisuus on hyvin alhainen. Kun kasvit ottavat fosfaattia maanesteestä, oksidien pinnoilta vapautuu sitoutunutta P:a vastustamaan maanesteen P-pitoisuuden laskua. Vastaavasti maanesteen P-pitoisuuden kasvaessa P:a sitoutuu nesteestä maahiukkasen pidätyspinnalle. Tasapainotilanteessa desorptiota ja adsorptiota tapahtuu yhtä nopeasti, jolloin maanesteen P-pitoisuus ei muutu. Maan alumiini (Al) ja rauta (Fe) ovat peräisin rapautuneista primäärisistä mineraaleista. Al ja Fe muodostavat oksideja, joilla on tärkeä rooli P:n sitoutumisessa maahan, sillä heikosti kiteytyneillä hydratoituneilla oksideilla on korkea P:n sitomiskapasiteetti (Parfitt ym. 1975). P:n sitoutumista maahan voidaan tarkastella Fe:n ja Al:n liukoisuusdiagrammin avulla. Kuvassa 1 on esitetty Fe- ja Al-oksidien liukoisuuksia maan eri pH-alueilla (Bohn ym. 2001). Bohnin ym. (2001) esittämässä kuvassa liuoksen P-pitoisuutta säätelevät saostumis- ja liukenemisreaktiot, vaikka nykyinen käsitys on, että liuoksen P-pitoisuutta happamassa säätelevät sorptio-desorptio-reaktiot. Kuva 1 antaa kuitenkin kvantitatiivisesti oikean kuvan P:n liukoisuudesta, vaikka mekanismi on toinen. Kuvaajan y-akseli kuvastaa Fe:n ja Al:n liukoisuuden aktiivisuutta. Liukoinen Fe^{3+} ja Al^{3+} eivät sido P:a, jos rauta- ja alumiinifosfaattien liukoisuustulo ei ylitä. Fe-oksidit voivat sitoa P:a pH:n ollessa 3-8,5 (Bohn ym 2001). Tätä alhaisemmassa tai korkeammassa pH:ssa Fe^{3+} liukoisuus kasvaa ja P-sitomispaidat vähenevät. Al^{3+} käyttäytyy samalla tavalla kuin Fe^{3+} , mutta Al^{3+} on heikompi happo, jolloin sen pH-alue P-sitomiseen on kapeampi kuin Fe^{3+} :n. Viivojen leikkauspisteissä kyseiset yhdisteet ovat tasapainossa toisiinsa nähden ja pitävät yhtä

suurta P:n liukoisuutta. Happamammassa oksidien pinnalla on enemmän H₂O-ligandeja ja oksidien pintavaraus positiivinen, mikä edesauttaa P-pidättymistä pH:n laskiessa.



Kuva 1. FeOOH ja Al(OH)₃ liukoisuusdiagrammi (Bohn ym. 2001)

Fosfaatti pidättyy hydratoituneiden Al- ja Fe-oksiden pinnoille spesifisesti ligandinvaihtomekanismilla reagoiden oksidien keskuskationien (Al ja Fe) kanssa (Rajan ym. 1974, Parfitt ym. 1975). Sitoutuessaan fosfaatti syrjäyttää keskuskationin koordinaatiokehän H₂O- tai OH-ligandin liittyen itse happensa välityksellä keskuskationiin (kuva 2). Al ja Fe säätelevät P:n pidättymistä happamissa oloissa, kun taas neutraalissa ja emäksisissä oloissa kalsium (Ca) säätelee P:n saostumista (Hsu ja Jackson 1960). Adsorption tapahtuminen kestää minuuteista tunteihin ja absorptio, jossa P muuttuu labiilista muodosta stabiiliin muotoon, kestää päivistä viikkoihin tai jopa vuosiin (Froelich 1988). Adsorptiota ja absorptiota ei voida selvästi erottaa toisistaan, joten pidättymisestä käytetään nimitystä sorptio. Lämpötilan laskiessa sorptionopeus laskee (Yli-Halla ja Hartikainen 1996). Fosfori voi saostua Fe:n, Al:n ja Ca:n kanssa, jos P-pitoisuus on maanesteessä enemmän kuin 5 mg l⁻¹ (Barber 1995). Saostumista voi tapahtua lannoiterakeiden lähellä, kun P-pitoisuus voi nousta riittävästi.



Kuva 2. Fosfaatti-ionin pidättäytyminen Al-oksidin pinnalle (Hartikainen 2009)

Fosforin sorptio-desorptio-tasapaino on riippuvainen oksidipitoisuuden lisäksi ympäristön maa:liuos-uuttosuhteesta, kilpailevien ionien ja huokosveden P-pitoisuudesta ja pH:sta. Desorptio kasvaa maa:liuos-uuttosuhteen kasvaessa ja vastaavasti desorptio vähenee ionipitoisuuden kasvaessa (Yli-Halla ja Hartikainen 1996). Uuttosuhteen kasvaessa tasapainon mukaan P:a vapautuu laimeampaan liuokseen. Ionipitoisuuden kasvaessa P:a pidättyy, sillä P pääsee helpommin partikkelien pidätyspinnoille kaksoiskerroksen kaventuessa. Maan happamuuden lisääntyminen edistää P:n sorptiota (Rajan ym. 1974). Happamuuden lisääntyessä oksidipinnoilla on enemmän H₂O-ryhmiä kuin OH-ryhmiä, jotka vaikuttavat oksidipinnan varaukseen (kuva 2.). Fosfaattianionin on helpompi lähestyä positiivisesti varautunutta oksidipintaa ja syrjäyttää H₂O-ryhmä kuin mennä negatiiviselle pinnalle ja syrjäyttää OH-ryhmä. Spesifisesti pidättyvä fosfaatti pystyy sitoutumaan negatiivisellekin oksidipinnalle, minkä vuoksi P pidättyy varsin tehokkaasti normaalissa peltomaan pH:ssa (Rajan ym. 1974).

Oksidipinnan fosforinkyllästysaste vaikuttaa fosfaatin sitoutumistapaan. Fosfaatti voi pidäytyä oksidin pinnalle joko yhden tai useamman happiatominsa välityksellä. Mitä enemmän sitoutumispaikkoja on ja mitä pienempi P-pitoisuus maanesteessä on, sitä useammalla happi-atomilla P voi syrjäyttää oksidipinnan ligandeja. Mitä useammalla happiatomilla P on kiinnittynyt oksidien keskuskationeihin, sitä vahvemmin se on pidättynyt. Fosforipitoisuuden kasvaessa kilpailu pidätyspaikoista kasvaa ja P pidättyy vain yhden happiatominsa välityksellä oksidin keskuskationiin.

Maan P:n sitomiskapasiteetti vähenee sitä mukaa, kun maahan sitoutuu P:a (Barrow 1974). Osa sitoutuneesta P:sta pidättyy niin lujasti adsorptiopaikalle, ettei se ole kasveille enää käyttökelpoisessa muodossa. Fosfori voi siirtyä ajan mittaan oksidien huokosiin sisäosiin. Tällöin labiilista P:sta on tullut stabiilia P:a. Stabiili P voi muuttua takaisin labiiliksi, mutta tämä reaktio on hidas, eikä sillä ole merkitystä kasvien P-oton kannalta. Stabiili P voi heikentää pysyvästi maan P:n sitomiskapasiteettia täyttämällä adsorptiopaikkoja (Barrow 1974). Apatiitin ja humusaineiden sisältämä P on stabiilia P:a, ja nämä muodostavat suurimman osan maan stabiilista P:sta.

2.2 Fosforin kulkeutuminen maasta vesistöön

Putoavan sadepisaran liike-energia pystyy irrottamaan maapartikkeleita vesisuspensioon ja altistaa ne pintavirtauksen mukana kulkeutumiselle. Jos sademäärä ylittää maan infiltraatiokapasiteetin, maan päälle kertyy vettä, joka alkaa valua pintavaluntana irrottaen maa-ainesta mukaansa. Suurin osa P:sta kulkeutuukin vesistöihin pintavalunnan mukana joko liuenneena tai kiintoainekseen sitoutuneena (esim. Hartikainen 1979). Muokkauskerroksen läpi virtaavassa valumavedessä P-pitoisuus vähenee syvemmälle mentäessä johtuen P:n sitoutumisesta maahan. Vesi voi mennä nopeasti pohjamaassa olevia suuria makrohuokosia pitkin, jolloin veden mukana kulkeva P ei ehdi pidäytyä maahan, vaikka pohjamaassa olisikin suuri P:n sitomiskapasiteetti. Savimailla P-huuhtoumaa voi tulla salaojavesien mukana (Rekolainen ym. 1997, Uusitalo ym. 1998). Valtaosa salaojaputkia pitkin tulevasta P:sta

on savespartikkeleihin sitoutuneena, sillä savespartikkelit voivat päästä veden mukana maassa olevia halkeamia pitkin salaojaputkiin.

Tasapainolain mukaan P:n desorptio on suurempaa kuin sorptio valumaveden mukana kulkeutuvassa maapartikkelissa, sillä partikkelia ympäröivä vesimäärä yleensä kasvaa ja ionipitoisuus vähenee sitä enemmän mitä kauemmas partikkeli kulkeutuu lähtöpaikastaan. Rehevöitymisen kannalta tärkeintä olisi tietää kuinka suuri osa maapartikkelin sitomasta P:sta muuttuu liukoiseen muotoon valunnan aikana ja vesistössä eli kuinka paljon maassa on potentiaalisesti leville käyttökelpoista P:a.

2.3 Biologisesti käyttökelpoisen P:n määrittäminen

Maan potentiaalisesti käyttökelpoisen P:n määrä on vaikea selvittää. Kasveille ja leville käyttökelpoisen P-määrän määrittämiseen maasta voidaan käyttää esimerkiksi vesiuttoa, hapanta ammoniumasetaattiuttoa, rautahydroksidilla käsiteltyjä suodatinpaperisuikaleita (Yli-Halla 1990) tai hartsiiuttoa (Uusitalo ja Ekholm 2003). Kaikki menetelmät pyrkivät luomaan ympäristön, jossa maanesteen P-pitoisuus olisi mahdollisimman vähäinen, jolloin pidätyspinnoilta vapautuisi mahdollisimman tarkasti kaikki biologisesti käyttökelpoinen P. Vesiuuton ongelmana on sen hetkinen liukoinen P-pitoisuus ja sopivan uuttosuhteen valitseminen, joka kuvastaa pellon ja kosteikon maa:vesi –suhdetta. Happamalla ammoniumasetaattiutolla saadaan uutettua oksidien sitomaa P:a. Rautahydroksidilla käsitelty paperisuikaleet pidättävät itseensä vapautuvan P:n, jolloin nesteen P-pitoisuus pysyy mahdollisimman alhaalla. Rautahydroksidilla sidottu P-pitoisuus onkin tehokkaampi tapa määrittää biologisesti käyttökelpoista P:a kuin vesi- tai hapan ammoniumasetaattiuttoa (Yli-Halla 1990). Hartsiiutolla saadaan parhaiten selville biologisesti käyttökelpoinen P-pitoisuus. Levätesti antaa suuremman biologisesti käyttökelpoisen P-pitoisuuden kuin hartsiiuttoa, mutta tuloksien välillä on silti vahva korrelaatio (Uusitalo ja Ekholm 2003). Levätestillä voidaan määrittää käyttökelpoisen P:n määrää vertaamalla tunnetulla P-pitoisuudella saatua biomassaa näytteen kasvattamaan biomassaan (Cowen ja Lee 1976) tai seuraamalla näytteen P-pitoisuuden muutosta (Dorich ym. 1980). Levätesteillä saadaan

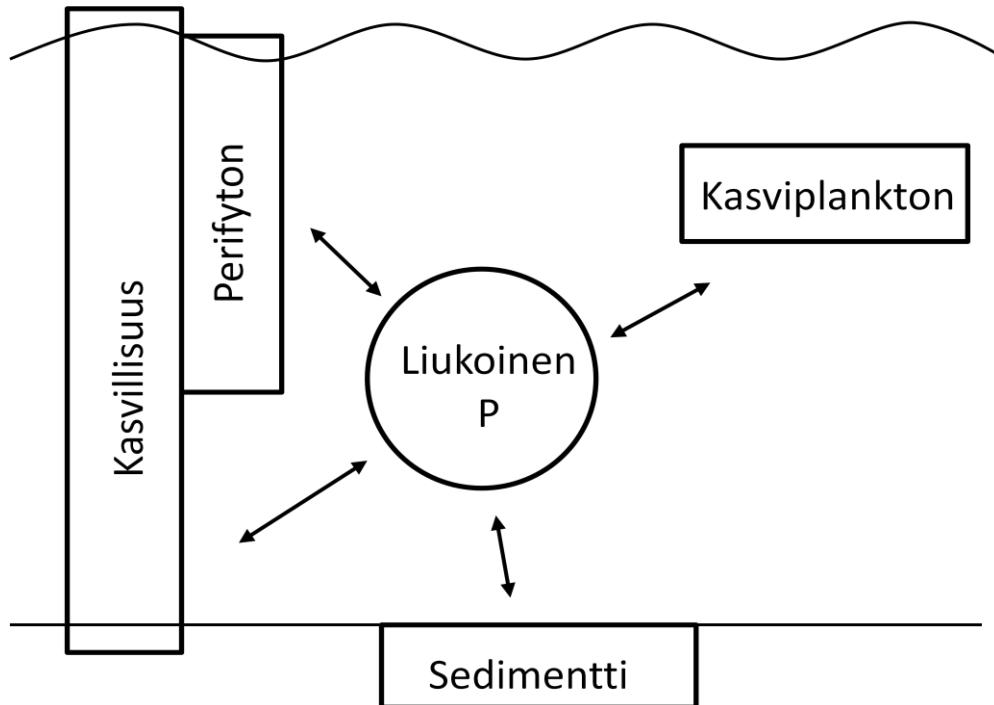
paljon tarkempia tuloksia biologisesti käyttökelpoisen P:n pitoisuuksista, mutta niiden heikkoutena ovat hitaus ja kalleus. Suunniteltaessa maatalouden P-kuormituksen vähentämistoimia on kiinnitettävä erityistä huomiota liukoiseen, vesistöjen kannalta haitallisimpaan fosforifraktioon. Valumaveden mukana tuleva kokonaisfosfori on huono P-kuormituksen mittari, sillä suurin osa kokonaisfosforista on biologisesti käyttökelvottomassa muodossa.

3 Kosteikko ja sen toiminta fosforin pidättäjänä

Kosteikolla tarkoitetaan vesistöaluetta, jolla pyritään vähentämään maataloudesta tulevaa hajakuormitusta. Kosteikon tarkoitus on vähentää N:n ja P:n lisäksi myös veden mukana tulevia metallijäämiä ja patogeeneja (Woltemade 2000). Kosteikkoon tuleva P on orgaanisessa tai epäorgaanisessa muodossa valumaveteen liuenneena tai kiintoainekseen sitoutuneena (Dunne ja Reddy 2005). Sedimentaatio, suodattuminen, kemiallinen saostuminen ja adsorptio, mikrobiologinen vuorovaikutus ja kasvillisuus puhdistavat kosteikkoon tulevaa vettä. Kosteikon ja laskeutusaltaan ainoa eroavaisuus on kasvillisuuden määrä. Laskeutusaltassa ei välttämättä kasvillisuutta ole tai se ei ole yhtä runsasta kuin kosteikossa, mutta ajan mittaan kasvillisuus lisääntyy, ja laskeutusallas alkaa muistuttaa yhä enemmän kosteikkoa.

Kosteikon vesiliukoinen P voi joko pidäytyä tai vapautua kuvan 3 mukaisesti. Kosteikossa biologisesti käyttökelpoinen P voi pidäytyä sedimenttiin tai olosuhteiden muuttuessa vapautua siitä. Kosteikossa kasvavat kasvit ottavat juurillaan sedimentin huokosvedestä P:a tehostaen samalla P:n vapautumista sedimentistä huokosveteen (Reddy ym. 1982), mutta samalla sedimenttiin vapautuu uutta P:n sitomispintaa. Jotkin putkilokasvit pystyvät ottamaan liukoista P:a suoraan vedestä lehvästönsä kautta (Howard-Williams 1985). Vedessä vapaana kelluva kasviplankton sekä perifyton eli alustaan kiinnittyneet levät ja syanobakteerit sitovat kasvustoihinsa liukoista P:a (Howard-Williams 1985). Orgaaniseen muotoon sidottu P vapautuu takaisin biologisesti käyttökelpoiseen muotoon mikrobien hajottaessa orgaanisen aineksen omiin elintoimintoihinsa. Orgaanisesti sidotun P:n katsotaankin olevan vain lyhytkestoisesti

pois käytöstä (Liikanen ym. 2004). Kasvillisuuden poistolla voidaan vähentää kosteikossa kiertävän P:n määrää.



Kuva 3. Liukoisin P:n mahdolliset pidättymiset kosteikossa (modifioitu Howard-Williams 1985)

Kosteikossa veden virtausnopeuden hidastuessa valumavesien kiintoainesta ja ravinteita jää kosteikon pohjaan. Kosteikon kasvillisuus hidastaa myös veden virtausta, jolloin sedimentoituminen tehostuu. Kiintoaineksen poistamisella valumavedestä on suuri merkitys P-kuormituksen vähentämisessä, sillä keskimäärin 75 % savialueiden peltomailta tulevan valumaveden sisältämästä P:sta on kiintoainekseen sitoutuneena (Pietiläinen ja Rekolainen 1991).

Kosteikossa P:n pidättymiseen vaikuttavat samat fysikaaliset, kemialliset ja biologiset toiminnot kuin pellollakin. Kosteikon vesipitoisuus luo kuitenkin tiettyjä ominaispiirteitä, joilla on suurempi vaikutus P:n pidättymiseen kuin peltomaassa. Tärkeimmät kosteikon ominaispiirteet P:n pidättymisen kannalta ovat kosteikon koko, tulevan veden P-pitoisuus ja kosteikon happipitoisuus.

Toimiakseen kunnolla P:n sitojana kosteikkoon tulevan veden liuenneen P:n pitoisuus pitäisi olla suurempi kuin sedimentin EPC:n (equilibrium P concentration) (Puustinen ym. 2001). EPC kuvaa näytteen ja sitä ympäröivän liuoksen tasapainopistettä, jossa näytteestä ei vapaudu eikä siihen sitoudu P:a tietyssä P-pitoisessa liuoksessa. Jos veden P-pitoisuus on pienempi kuin sedimentin EPC, sedimentistä desorpoituu P:a kosteikon veteen. P-pitoisuus luonnonvesissä on keskimäärin muutama mikrogramma litrassa (Hartikainen 1979). Suurimpana valumakautena maatalouden kuormittamissa järvissä liukoisen P:n pitoisuus voi olla 0,2-0,3 mg l⁻¹ (Ekholm 1994). Suurimmat P-päästöt tulevat vesistöön syksyn ja kevään välisenä aikana, jolloin vesi on kylmää, ja levien kasvu vähäistä. Tällöin P:n desorptio on vähäistä, mutta veden lämmitessä ja valoisuuden kasvaessa levien kasvu kiihtyy ja ne sitovat nopeasti liukoisen P:n, jolloin veden P-pitoisuus pienenee ja desorptio voimistuu. Voimakas yhteyttäminen saattaa nostaa veden pH:n jopa 9:ään, jolloin desorptio on vieläkin voimakkaampaa oksidien OH-ligandien lisääntyessä (Ekholm 1994).

Kosteikon täytyy olla myös riittävän suurikokoinen valuma-alueeseen nähden pystyäkseen toimimaan kunnolla valumahuippujen aikana. Pienillä kosteikoilla, joiden pinta-ala on vain 0,1 % valuma-alueesta, ei ole riittävän pitkää laskeutumisaikaa, jotta sedimentoitumista tapahtuisi (Braskerud 2005). Tulvahuippujen aikana riittävä veden varastotilavuus takaa riittävän laskeutumisajan P:n poistumiseksi valumavedestä (Häikiö 1998).

Kosteikossa voi tapahtua sisäistä P-kuormitusta. Kosteikon pohjalle laskeutunut savespartikkeli voi resuspendoitua uudelleen kosteikon veteen virtausolojen muuttuessa voimakkaammiksi (Knuuttila ym. 1992, Häikiö 1998). Matalissa vesistöissä tuuli voi saada vesimassan kiertämään, jolloin resuspensiota voi tapahtua. Vesieläimet voivat myös liikkeessaan ja ravintoa etsiessään pöllyttää sedimenttiä liikkeelle. Vesimassaan uudestaan päätyvästä sedimentoituneesta maa-aineksesta vapautuva P-pitoisuus on kuitenkin suhteellisen vähäistä (Ekholm 1994), mutta runsasvetisinä jaksoina, jolloin tapahtuu ylivirtausta, resuspension ansiosta kosteikosta voi tulla huomattava ravinteiden luovuttaja (Puustinen ym. 2001).

Resuspensiota suurempi tekijä sisäisessä fosforikuormituksessa on hapen loppuminen sedimentistä. Hapen diffuusio kosteikon sedimenttiin on paljon hitaampaa kuin

peltomaahan (Dunne ja Reddy 2005). Mikrobin hapettaessa sedimentin pinnalle laskeutunutta orgaanista ainesta energiakseen ne käyttävät vedessä olevaa happea elektroniensa akseptorina, jolloin veden happipitoisuus laskee. Hapen vähetessä myös redox-potentiaali pienenee (Braskerud 2005, Dunne ja Reddy 2005). Redox-potentiaali säätelee rautahydroksidien pinnalle sitoutuneen P:n vapautumista. Kun redox-potentiaali laskee alle 100 mV:n (Braskerud 2005), ferrirauta (Fe^{3+}) pelkistyy ferroraudaksi (Fe^{2+}), jolloin Fe^{3+} :n sitoma P ja muodostunut Fe^{2+} muuttuvat liukoiksi (Dunne ja Reddy 2005). Liukoinen P ja Fe^{2+} voivat diffundoitua sedimentistä yläpuoliseen vesimassaan. Redox-potentiaalin laskiessa 300 mV:sta -250 mV:iin P:n liukoisuus kasvaa pH:sta riippumatta (Dunne ja Reddy 2005). Korkea nitraattipitoisuus voi toimia puskurina redox-potentiaalin laskua vastaan ja voi hidastaa P:n liukenemistä, sillä redox-potentiaalin laskiessa nitraatti toimii ennen Fe^{3+} :a elektronien vastaanottajana (Knuuttila ym. 1992). Alumiinioksidien P-sitomiseen ei redox-potentiaalin muutos vaikuta (Liikanen ym. 2004). Siksi Al-pitoisuudella on hyvin merkittävä rooli kosteikon sedimentissä P:n sitoutumisessa. Fosfaatti-ioni on heikon hapon anioni ja sen takia pidättyy paremmin voimakkaampiin happoihin, joilla on matala pK_a -arvo. Fe^{3+} :n pK_a on 2,19 ja Al^{3+} :n pK_a on 5,02 (Lindsay 1979). Fe^{2+} :n pK_a -arvo on 6,74, jolloin P ei sitoudu sen pinnalle (Lindsay 1979). Koska Al:n pK_a -arvo on suurempi kuin Fe^{3+} :n, Al:sta desorboituu P helpommin kuin Fe^{3+} :sta (Hartikainen 1982c). Kosteikon toiminta typen poistossa vaatii vastaavasti hapettomia olosuhteita, jotta denitrifikaatio olisi mahdollisimman toimivaa (Puustinen ym. 2001). Hapettomissa olosuhteissa muodostuu myös mikrobitoiminnan seurauksena metaania, joka on voimakas kasvihuonekaasu. Osa vesikasvillisuudesta vapauttaa juuristaan happea sedimenttiin, kuten osmankäämit, mikä lisää P:n pidättymistä (Puustinen ym. 2001).

Useampi pieni kosteikko poistaa vedestä P:a tehokkaammin kuin yksi suuri (Reddy ym. 1982). Pienet kosteikat ennen pääuomaa pidättävät P:a paremmin korkeamman P-pitoisuuden ja pienemmän vesimäärän takia. Sivuvuomassa olevan kosteikon valuma-alue on myös pienempi, jolloin kosteikon pinta-alan ja tilavuuden ei tarvitse olla niin suuri, jotta kosteikko toimisi kunnolla.

3.1 Kosteikkojen hoito

Kosteikon pengerryksiä ja patorakenteita täytyy pitää silmällä, jotta ne eivät pääse sortumaan (Puustinen ym. 2007). Varsinkin perustamisen jälkeen, ennen kuin kasvillisuus peittää avoimet maa-alueet, sortumisriski on suuri. Kasvillisuuden hoitamisella pyritään pitämään yllä monipuolinen kasvillisuus kosteikossa ja kasvien määrä sopivana vedenvirtauksen ja monipuolisen eliölajiston takaamiseksi. Kosteikkoon kertynyttä sedimenttiä täytyy aika-ajoin poistaa kosteikosta, jottei laskeutunut maa-aines kulkeudu tulvan mukana kosteikon alapuolisiin vesistöihin. Sedimentti voidaan poistaa kaivinkoneella tai lietepumpulla aliveden aikaan, jolloin kosteikosta ei virtaa vettä pois (Puustinen ym. 2007). Näin pyritään estämään pohjan muokkauksesta aiheutuvan kiintoaineksen ja ravinteiden lähteminen kosteikosta.

4 Tutkimuksen tavoite

Tässä tutkimuksessa pyrittiin selvittämään P:n adsorptiota kosteikossa vertailemalla P-pitoisuuksia valuma-alueen ja kosteikkoon sedimentoituneen maa-aineksen välillä sekä sitä, millä tavalla hapettomat olosuhteet vaikuttavat P:n sorptioon. Tässä tutkimuksessa pyrittiin myös tutkimaan sitä, kuinka hyvin sedimentti sopii P-pitoisuutensa suhteen kasvintuotantoon kasvualustaksi. Työ jakaantui kahteen osaan, joiden sisältö voidaan tiivistää seuraaviin työhypoteeseihin:

1. Hapettomat olosuhteet vähentävät P:n sorptiota ja lisäävät desorptiota ferriraudan (Fe^{3+}) pelkistyessä ferroraudaksi (Fe^{2+}).
2. Kosteikon sedimentti ei sovellu P-lannoitteeksi pellolle, sillä uudelleen hapettunut sedimentti sitoo P:n kasveille käyttökeltvottomaan muotoon aiheuttaen kasveissa P:n puutosta.

Hypoteeseihin päädyttiin esikokeen perusteella, jossa huomattiin hapettuneen sedimenttinäytteen pidättävän selvästi suuremman P-pitoisuuden kuin valuma-alueenäyte.

5 Aineisto ja menetelmät

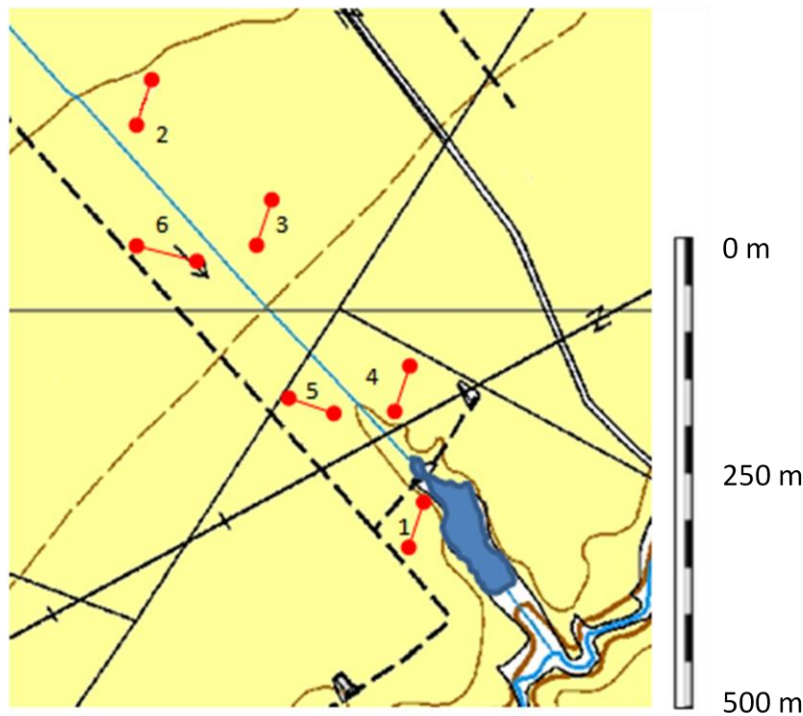
5.1 Tutkimuskohde

Tutkimuskohteena oli TEHO-hankkeeseen kuuluva kosteikko ja sen valuma-alue. Kosteikko sijaitsee Liedon ja Tarvasjoen kuntien rajalla. Kosteikon vesi laskee Savijokeen ja sitä kautta Aurajokeen päätyen lopulta Saaristomereen. Kosteikko on noin 15 vuotta vanha, eikä sille ole vielä tehty hoitotoimenpiteitä. Kosteikko on vanha laskeutusallas, joka on saanut kosteikkomaisia piirteitä. Valuma-alueen pinta-ala on 99,2 ha, ja vuonna 2008 viljeltyjen peruslohkojen pinta-ala oli 49,6 ha eli 50 % valuma-alueesta. Loput valuma-alueen pinta-alasta on metsää ja haja-asutusta. Kosteikon pinta-ala on noin 4850 m² eli 0,5 % valuma-alueen pinta-alasta. Tilavuus on 3320 m³. Valuma-alueen peltujen kaltevuus vaihtelee 0,5 ja 6,0 asteen välillä ollen kaltevinta kosteikkoon tai siihen tulevaan ojaan päin. Kosteikko on muodoltaan pitkulainen ja loppua kohti syvenevä; syvin kohta on noin 3 metriä. Syvyysmittaukset suoritettiin aliveden aikaan. Perustettaessa laskeutusaltaan syvyys on ollut noin 6 metriä, mutta todennäköistä on, että kosteikkoon on perustamisen jälkeen sortunut maata sen sijaan että kosteikkoon olisi pelkästään sedimentoitunut 3 metriä maa-ainesta. Kosteikon rantamilla kasvaa ilmaversoisia kasveja, kuten osmankäämi ja saroja, sekä altaan matalammassa alkupäässä on runsas uistinvitakasvusto. Kosteikon vesieliölajisto on runsas, johon kuuluu mm. vesilisko, vesiskorppioni ja hevosjuotikas, joita kosteikolla käydessä havaittiin runsaasti.

5.2 Näytteiden otto ja esikäsittely

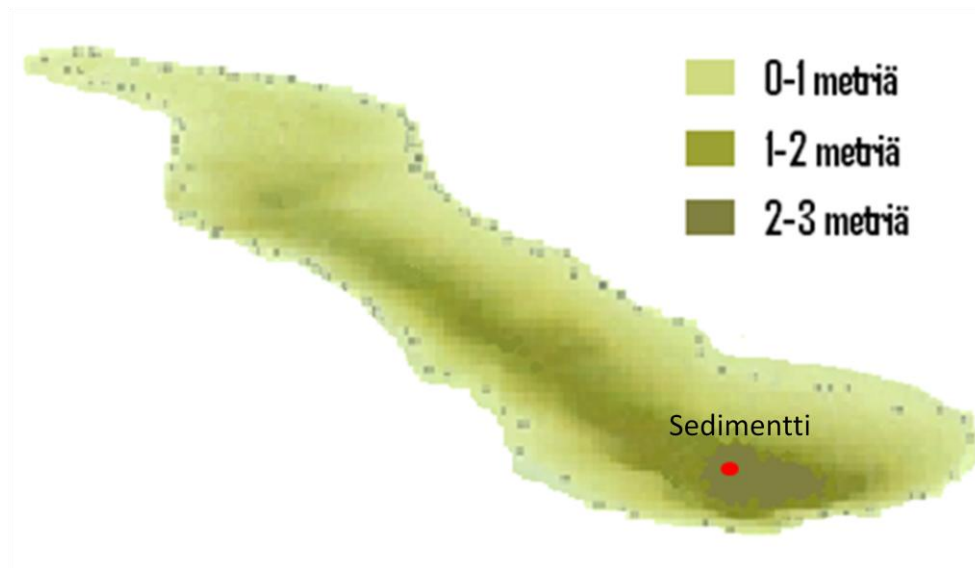
Maanäytteitä otettiin kosteikon valuma-alueelta (kuva 4) kosteikkoon tulevan puron molemmin puolin kolmena linjanäytteenä 23.9.2009. Jokainen linjanäyte koostui viidestä osanäytteestä, jotka otettiin 0-20 cm:n syvyydeltä. Näytteet otettiin sankoihin ja kuljetettiin mahdollisimman nopeasti (noin 2,5 tuntia) + 5 °C:n lämpötilaan ja

homogenisointiin lastalla huolellisesti sekoittaen. Jokaisesta linjanäytteestä otettiin Minigrip-pussiin näytteet, jotka laitettiin $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan.



Kuva 4. Valuma-alueen näytteenottopisteet.

Sedimenttinäytteet otettiin kosteikosta Limnos-sedimenttinoutimella kosteikon loppupäästä noin 2,5 m syvyydeltä 3.9.2009 (kuva 5). Sedimenttinäyte otettiin 0-38 cm:n syvyydeltä. Näytteet viipaloitiin 3 cm:n välein Minigrip-pusseihin. Näytepusseja kuljetettiin kylmälaukussa jääpatruunoiden seassa kolmen tunnin aikana näytteen otosta $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan. Limnoksella otettiin myös samoilta kohdilta sedimenttinäytteet astiakoetta varten. Sedimenttinäytteistä ei tarvinnut seuloa vesieliöitä, sillä sedimenttinäytteissä ei ilmennyt kuin muutama survaisentoukka. Sedimentin havaittiin olevan hapettomassa tilassa, sillä sedimenttinoutimen osuessa pohjaan, pohjasta vapautui metaania. Sedimenttinäyte oli myös hyvin tumman ruskeaa, lähes mustaa, ja haju muistutti heikosti mädännyttä kananmunaa, mikä kertoi sedimentissä olevan rikkivetyä.



Kuva 5. Kosteikon näytteenottopiste.

Valuma-alueenäytteet numeroitiin kuvan 1 mukaisesti. Sedimentistä käytetään termejä ”pelkistynyt” ja ”hapettunut”, riippuen siitä, onko kyseinen määrittäminen tehty pelkistyneelle vai hapettuneelle sedimentille.

5.3 Analyysimenetelmät

Työssä analysoitiin valuma-alueenäytteiden ja sedimentin P-pitoisuuksia ja fosforinpidätysominaisuuksia eri menetelmin. Epäorgaanisen P:n fraktioinnin ja kokonaisfosforin (P_{tot}) avulla pystyttiin selvittämään, millaisilla pidätyspinnoilla P:a on sitoutuneena maahan, sekä kuinka paljon näytteissä on kaikenkaikkiaan P:a. Määrittämällä P:n sorptiokapasiteetti (PSC) ja kyllästysaste (DPS_{Σ}) pyrittiin kuvaamaan näytteiden Al- ja Fe-oksidiin pitoisuutta ja kuinka suuri osa oksidiin sorptiopaikoista on P:n täyttämää. Vesiuutolla saatiin selville näytteiden vesiliukoisesta P:n pitoisuudesta tietyssä uuttoliuoksessa. Sorptio- ja desorptioisotermeillä saatiin käsitys näytteiden kyvystä pidättää tai vapauttaa P:a tietyssä P-pitoisessa lisäliuoksessa. Lisäksi määritettiin valuma-alueenäytteiden ja sedimentin näytteiden lajitekoostumukset, kokonaishiilen (C_{tot}) ja -tyypin (N_{tot}) pitoisuudet sekä pH ja johtoluku. Näiden määritysten pohjalta pyrittiin saamaan käsitys siitä, mitä maahan sitoutuneelle P:lle tapahtuu, kun maa-aines lähtee valumaveden mukana liikkeelle ja päätyy kosteikkoon.

Lisäksi astiakokeella haluttiin käytännöllisesti tutkia sedimentin soveltuvuutta kasvialustana, sillä kosteikkojen hoitoraporteissa kerrotaan ruopatun sedimentin toimivan P-lähteenä peltokasveille.

Suurin osa analyyseistä tehtiin tuoreista näytteistä. Tuoreet näytteet olivat koko ajan siinä kosteudessa, jossa ne olivat näytteenottohetkellä. P_{tot} , C_{tot} ja N_{tot} pitoisuudet määritettiin ilmakeivatuista ja jauhetuista näytteistä. Sedimenttinäytteitä uutettaessa otettiin huomioon näytteen sisältämä vesipitoisuus uuttoluoksia tehdessä, jolloin maa- ja sedimenttinäytteet olivat mahdollisimman vertailukelpoisia keskenään. Näytteet punnittiin sentrifugiputkiin, ellei toisin mainita. Suodatettavat valuma-alueen näytteet sentrifugoitiin 15 minuutin ajan voimalla 1400g ennen suodattamista imusuodattimella. Sedimenttinäytteet jouduttiin sentrifugoimaan 25 minuutin ajan voimalla 2800g, jotta suodatus onnistui nopeammin ja suodatettu näyte oli kirkas. Sentrifugoidut näytteet suodatettiin 0,2 μm membraanifiltterin läpi 100 ml plastex-pulloihin, ellei toisin mainita. Sedimenttinäytteet vaativat 0,2 μm membraanin käytön, sillä esikokeessa käytetyn 0,4 μm :n membraanin läpi suodatettu näyte oli sameahko. Kaikki määritykset tehtiin huoneenlämmössä. Vetenä käytettiin deionisoitua vettä. Perusfosforiliuos (200 mg P l^{-1}) valmistettiin KH_2PO_4 -reagenssista. Perusliuosta käytettiin P:n sorptio-desorptio -isotermien lisäysliuosten valmistamiseen ja määritysten standardien tekoon lukuun ottamatta ICP-OES:lla määritettyjä pitoisuuksia, jossa käytettiin omia, varta vasten ICP:lle tarkoitettuja standardiliuoksia.

5.3.1 Lajitekoostumus

Sedimenttinäytteen lajitekoostumus määritettiin pipettimenetelmällä (Elonen 1971). Valuma-alueen näytteiden lajitekoostumus määritettiin Viljavuuspalvelu Oy:ssä. Sedimenttinäytteen lajitekoostumusta määritettäessä näytteestä poistettiin ensin orgaaninen aine H_2O_2 -käsittelyllä ja hiukkaset koaguloitiin suolahapon avulla, minkä jälkeen kirkas neste poistettiin suuren ruiskun avulla. Hiukkasten erillään pysymiseksi käytettiin 0,05 M $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ -liuosta. Lajitekoostumus tehtiin pipetoimalla nikkeliupokkaihin Stokesin yhtälön 1 avulla saatiin yhtälö 2, josta voitiin määrittää

tietyn kokoisen hiukkaskoon laskeutumisaika tietylle syvyydelle, kun tiheytenä käytettiin kivennäismaahiukkasten keskimääräistä kiintotiheyttä $2,65 \text{ g cm}^{-3}$. Suspension lämpötila oli $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Taulukossa 1 on esitetty yhtälöllä 2 lasketut laskeutumisajat ja syvyydet.

$$v = 2/9 [gr^2(\rho_s - \rho_l) / \eta = [(\rho_s - \rho_l)d^2g] / 18\eta \quad (1)$$

$$t = (l/d^2)\{18h / [g(r_r - r_l)]\} \quad (2)$$

jossa,

v = pallonmuotoisen hiukkasen laskeutumisnopeus nesteessä, m s^{-1}

g = painovoiman aiheuttama kiihtyvyys, m s^{-2}

r = laskeutuvan hiukkasen säde, m

d = laskeutuvan hiukkasen halkaisija, m

ρ_s = laskeutuvan hiukkasen tiheys, kg m^{-3}

ρ_l = nesteen tiheys, kg m^{-3}

η = nesteen viskositeetti, $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$

Taulukko 1. Lajitekoostumuksen pipetointiajat eri lämpötiloissa sekä pipetointien edustamat lajitejakeet Stokesin yhtälöllä laskettuna

Lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)	Viskositeetti (cP^*)	Lajiterajoja ja pipetointisyvyyksiä vastaavat sedimentaatioajat			
		0,06 mm 15,0 cm	0,02 mm 4,0 cm	0,006 mm 4,0 cm	0,002 mm 4,0 cm
16	1,11	51 s	2 min 3 s	22 min 50 s	3 h 26 min
18	1,05	49 s	1 min 57 s	21 min 40 s	3 h 15 min
19	1,03	48 s	1 min 54 s	21 min 10 s	3 h 11 min
20	1,00	46 s	1 min 51 s	20 min 40 s	3 h 06 min
21	0,98	45 s	1 min 49 s	20 min 10 s	3 h 01 min
22	0,95	44 s	1 min 46 s	19 min 40 s	2 h 57 min
24	0,91	42 s	1 min 41 s	18 min 50 s	2 h 49 min

* = $10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Pipetoinnin jälkeen mittalasiin jäänyt suspensio seulottiin 0,062 mm seulalla vesihanan alla, ja seulalle jäänyt aines siirrettiin ruiskupullon avulla dekanterilasiin. Upokkasiin ja dekanterilasiin tullut aines kuivattiin yön yli lämpökaapissa $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa ja sen jälkeen upokkaat punnittiin ja dekanterilasissa ollut aines seulottiin 2; 0,6; 0,2 ja

0,062 mm seulojen läpi ja seuloihin jäänyt aines punnittiin. Lajitekoostumus laskettiin punnitustulosten perusteella. Lajitekoostumuksesta ei tehty rinnakkaista määritystä.

5.3.2 Kokonaishiili ja -typpi sekä pH ja johtoluku

Kokonaishiilen (C_{tot}) ja -tyypin (N_{tot}) pitoisuudet määritettiin vario Max CN-analysaattorilla pakastetuista näytteistä. Näytteet kuivatettiin yön yli 50 °C:ssa ja jauhettiin käsin huumareessa mahdollisimman hienoksi. Näytteiden pH mitattiin 1:2,5 maa:liuos-suhteessa H_2O - ja 0,01 M $CaCl_2$ -liuoksessa Schott pH-mittarilla ja johtoluku mitattiin ominaisjohtokykykymittarilla (CDM210 MeterLab) 1:2,5 maa:vesi-suspensiosta kertomalla ominaisjohtokyvyn lukuarvo (mS/cm) kymmenellä. Johtoluku ja pH määritettiin myös astiakokeessa olleista kasvualustoista kokeen päätyttyä. C_{tot} :n ja N_{tot} :n määrittäminen tehtiin käyttäen kolmea rinnakkaista sekä pH ja johtoluku määritettiin käyttäen kahta rinnakkaista.

5.3.3 Kokonaisfosfori

Näytteiden kokonaisfosfori (P_{tot}) uutettiin kuningasvedellä mikroaaltouunitekniikkaa käyttäen. Näytteet kuivatettiin + 60 °C:n lämmössä yön yli. Kuivuneet näytteet jauhettiin mahdollisimman hienoksi. Näytteitä punnittiin 0,25 g teflonputkiin ja putkiin pipetoitiin 10 ml happoa ($HCl-HNO_3$, 3:1) ja 1 ml H_2O_2 . Näytteitä pidettiin mikroaaltouunissa (CEM MarsX) 10 min ajan 175 °C:n lämmössä 8,3 bar paineessa. Jäähdytymisen jälkeen näytteet suodatettiin sininauhasuodatinpaperin läpi 50 ml mittapulloihin. Liuosten P-pitoisuudet mitattiin ICP-OES:llä (Thermos iCAP 6000 Series) aallonpituudella 859 nm. Määrittäminen tehtiin käyttäen kahta rinnakkaista näytettä.

5.3.4 Epäorgaanisen fosforin fraktiointi

Näytteiden epäorgaanisen P:n fraktiot määritettiin modifoidulla Changin ja Jacksonin (1958) menetelmällä (Hartikainen 1979). Kaikkien uuttojen uuttosuhde oli 1:50. Helppoliukoinen P ja vaihtuva Ca uutettiin näytteistä 1,0 M NH_4Cl -liuoksella ravistellen 30 min ajan. Seuraavaksi näytteistä uutettiin Al-oksidiin sitoma P 0,5 M NH_4F -liuoksella, jonka pH oli säädetty 8,5:een 10 M NaOH :n avulla. Ravistelu-aika oli 1 h. Kolmantena uuttoliuoksena oli 0,1 M NaOH , jolla uutettiin Fe-oksidiin sitoutunut P. Näytteitä ravisteltiin 30 min ja sen jälkeen niiden annettiin seistä yön yli, minkä jälkeen näytteitä ravisteltiin vielä 30 min. Viimeisenä uuttoliuoksena käytettiin 0,25 M H_2SO_4 -liuosta, jonka oletetaan uuttavan Ca:n sitomaa, apatiittista P:a. Uutteet suodatettiin sininauhasuodatinpaperin läpi. Liuosten P-pitoisuudet mitattiin spektrofotometrillä (Shimadzu UV-mini 1240) ammoniummolybdaattimenetelmällä. Muodostunut fosfomolybdaattikompleksi pelkistettiin SnCl_2 -liuoksen avulla ja P-konsentraatiota kuvastavan sinisen värin intensiteetti mitattiin aallonpituudella 650 nm. Määrittäminen tehtiin käyttäen kolmea rinnakkaista valuma-aluenaäytteillä ja neljää rinnakkaista sedimentinäytteellä.

5.3.5 Fosforin kyllästysaste

Näytteiden fosforinkyllästysaste määritettiin happamalla ammoniumoksalaattiuutolla Peltovuoren ym. (2002) menetelmällä. Näytteisiin lisättiin ammoniumoksalaattia (pH 3,3), joka oli $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:n suhteen 0,029 M ja $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:n suhteen 0,021 M (Niskanen 1989b). Uuttosuhde oli 1:20, ja näytteitä ravisteltiin 3 h pimeässä. Uutteiden pitoisuudet mitattiin ICP-OES:llä (Thermos iCAP 6000 Series) käyttäen Al:lla aallonpituutta 396 nm ja Fe:lla aallonpituutta 259 nm. Määrittäminen tehtiin käyttäen neljää rinnakkaista. Fosforin sorptiokapasiteetti (PSC) ja fosforin sorptiokyllästysaste (DPS) määritettiin yhtälöiden 3 ja 4 mukaisesti (Peltovuori ym. 2002).

$$\text{PSC} = 0,5 * (\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}}) \quad (\text{mmol kg}^{-1}) \quad (3)$$

$$\text{DPS}_{\Sigma} = \text{P}_{\Sigma} / \text{PSC} * 100 \quad (\%) \quad (4)$$

jossa

Al_{ox} ja Fe_{ox} = oksalaattiuuttoiset Al ja Fe ($mmol\ kg^{-1}$)

P_{Σ} = NH_4Cl -, NH_4F - ja $NaOH$ -uuttoisten P-määrien ($mmol\ kg^{-1}$) summa

5.3.6 Vesiuuttainen fosfori sekä sorptio- ja desorptioisotermit

Vesiliukoinen P määritettiin valuma-alueen maanäytteille ja sedimenttinäytteille maa:vesi- uuttosuhteilla, jotka on esitetty taulukossa 2. Pelkistyneen sedimentin määritykset tehtiin typpikaapissa. Ilman O_2 -pitoisuus pidettiin typpikaasun avulla 0-3 %:ssa. Uttoliuoksina käytetty vesi keitettiin ennen käyttöä veteen liuenneen hapen poissaamiseksi. Typpikaapin tarkoitus oli pitää sedimentti pelkistyneessä tilassa, jolloin voitaisiin tarkastella P:n pidättäytymistä ja vapautumista näytteenottohetkellä vallinneessa luonnollisessa tilassa. Pelkistyneen ja hapettuneen sedimentin uuttosuhteet eroavat valuma-alueen uuttosuhteista, sillä väljemmällä uuttosuhteella haluttiin kuvastaa kosteikossa vallitsevaa väljempää maa:vesi-suhdetta kuin pellolla on. Pelkistyneen sedimentin uuttosuhteet poikkeavat hapettuneen sedimentin uuttosuhteista, koska sulatetusta näytteestä piti typpikaapissa tehdä määritykset heti, jolloin kuivapainon määrittäminen tapahtui jälkikäteen. Typpikaapista huolimatta näytteet pääsivät hapettumaan, jolloin pelkistyneestä sedimentistä saatiin määritettyä luotettavasti vain vesiuuttainen P.

Taulukko 2. Näytteiden vesiuuton uuttosuhteet

Näyte	Vesiuuton uuttosuhteet (maa:vesi, g:ml)				
Valuma-alue	1:10	1:50	1:100	1:200	1:400
Pelkistynyt sedimentti	1:30	1:140	1:280	1:580	
Hapettunut sedimentti	1:50	1:100	1:200	1:400	1:800

Sorptio- ja desorptioisotermit (Q/I -kuvaajat) määritettiin maa:fosforiliuos-suhteella 1:50. Q/I -kuvaajien tasapainoliuospitoisuus I ($mg\ l^{-1}$) määritettiin spektrofotometri- tuloksien ja standardisuoran yhtälön mukaan ja sorptio Q ($mg\ kg^{-1}$) maa:fosforiliuos- suhteen ja kuivamassan avulla. Tasapainotuksessa käytettyjen liuosten P-pitoisuudet on

esitetty taulukossa 3. Hapettuneella sedimentillä käytettiin selvästi suurempia P-lisäyspitoisuuksia, koska esikokeen aikana huomattiin hapettuneen sedimentin sitovan P:a itseensä huomattavasti muita näytteitä enemmän.

Taulukko 3. Näytteiden sorptio-desorptiotermien määrittämiseksi lisätyt P-pitoisuudet.

Näyte	Lisätyt P-pitoisuudet (mg l ⁻¹)									
Valuma-alue	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0	
Pelkistynyt sedimentti	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0	
Hapettunut sedimentti	0	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	50,0	

Näytteitä ravisteltiin 1 h, minkä jälkeen näytteet seisoivat 22 h. Seuraavana aamuna näytteitä ravisteltiin vielä 15 min ennen suodatusta. Näytteiden vesiliukoinen P sekä Q/I-kuvaajat määritettiin molybdeenisinimenetelmällä käyttäen pelkistimenä askorbiinihappoliuosta (Murphy ja Riley 1962). Mittaus tehtiin Shimadzu UV-mini 1240 spektrofotometrillä aallonpituudella 882 nm. Valuma-alueen maanäytteiden vesiliukoinen P:n määrittäminen tehtiin käyttäen viittä rinnakkaista, ja sedimentteillä käytettiin kahdeksaa rinnakkaista. Q/I-kuvajien määrittäminen tehtiin käyttäen valuma-alueen maanäytteillä kolmea rinnakkaista ja sedimenttinäytteillä viittä rinnakkaista.

Lopulliset Q/I-kuvaajat muokattiin käyttäen Freundlichin (Fitter ja Sutton 1975) adsorptioyhtälöä 5:

$$Y = aX^b - c \quad (5)$$

jossa

Y = pidättyneen fosforin määrä (mg kg⁻¹)

c = maassa olevan helppoliukoisen (labiilin) fosforin määrä (mg kg⁻¹)

X = tasapainoliuoksen fosforikonsentraatio (mg l⁻¹)

a ja b = vakioita

A-isotermissä P:n sorptio tai desorptio esitettiin P-lisäysliuoksen kuvaajana, josta saatiin tietoa reaktioiden suunnasta sekä sorption tai desorption todennäköisestä suuruudesta tietyssä lähtötilanteessa. B-isotermissä P:n sorptio tai desorptio esitettiin tasapainoliuoksen funktiona, mikä kuvasi maan fosforinpuskurikykyä ja nähtiin miten paljon maata ympäröivän nesteen P-pitoisuus voi muuttua tasapainotilanteessa.

5.3.7 Astiakoe

Kasvien kasvua ja P:n saantia tutkittiin astiakokeessa, jossa oli kasvina Italian raiheinä (*Lolium multiflorum*). Astiakokeessa kasvualustoja oli kaksi; kosteikon valuma-alueelta otettu peltonäyte 6 ja kosteikosta otettu sedimentti. Kasvualustana oli kuiva-aineksi laskettuna 100 g sedimenttiä tai peltomaata, johon sekoitettiin happopestyä kvartsihiekkaa 200 g. Kvartsihiekan tarkoituksena oli kuohkeuttaa sedimentti kasveille sopivaksi kasvualustaksi, ettei kasvualustojen fysikaalinen erilaisuus vaikuttaisi satoon. Happopestyn kvartsihiekan ei oleteta muuttavan P:n sitoutumisominaisuuksia kasvualustassa. Sedimentistä poistettiin ennen kvartsihiekaan sekoittamista ylimääräinen vesi 0,053 mm seulakankaan avulla. Sedimentissä oli kuitenkin vielä tämän jälkeen vettä 55 % kuivan maan painosta. Peltomaassa vettä oli 25 % kuivan maan painosta. Kuivan kvartsihiekan sekoittaminen tutkittaviin kasvualustoihin sitoi sen verran vettä itseensä, että sedimentti-kvartsihiekkasekoituksesta tuli sopivan kosteaa, jolloin sen vesipitoisuus oli 35 % kuivan maan painosta. Peltokvartsihiekkasekoitus kostutettiin samaan 35 %:n kosteuteen deionisoidulla vedellä.

Koeastioihin annosteltiin aluksi n. 200 g sekoitettua kasvualustaa, minkä päälle pipetoitiin lisätyt ravinteet, jotka on esitetty taulukossa 4. Loput kasvualustasta laitettiin lannoituskerroksien päälle, johon kylvettiin 0,350 g raiheinän siemeniä (noin 80 siementä) koeastiaa kohden. Tällä menettelyllä haluttiin estää runsaan lannoituksen negatiivinen vaikutus itävyYTEEN. Siemenien päälle lisättiin vielä 60 g kvartsihiekkaa pidättämään kasvualustan kosteutta ja takaamaan näin juurien kasvu koko kasvualustan maatilavuuteen. P-lannoitukseen käytettiin kaliumfosfaattia (KH_2PO_4), jolloin piti huomioida myös lannoitteen mukana tuleva kalium (K). Kaliumkloridilla annettiin puuttuva K-pitoisuus eri P-pitoisuuslisäyksille. P-lisäykset ruukkuihin olivat 0, 30, 90, 150 ja 210 mg kg⁻¹ tutkittavaa kasvualustaa (pelto ja sedimentti) kohden. Kerranteita oli kolme ja raiheinästä otettiin kaksi satoa. Ensimmäisen sadon jälkeen sedimentti-kvartsihiekkaseokseen lisättiin kolminkertaiset P-pitoisuuslisäykset eli 0, 90, 270, 450 ja 630 mg kg⁻¹ selvien P-puutosoireiden takia. Lisäyslannoituksella haluttiin varmistaa sedimentin ensimmäisen sadon heikkon kasvun johtuvan P:n puutteesta. Astiakokeessa käytetyt P-lannoitemäärät vastasivat pellolle levitettyä ensimmäisen sadon osalta 0, 75, 225, 375 ja 525 kg ha⁻¹ ja sedimentin toiselle sadolle annetun lisälannoituksen osalta 0,

300, 900, 1500 ja 2100 kg ha⁻¹, jos yhden hehtaarin muokkauskerroksen oletetaan sisältävän 2,5 miljoonaa kg maata. Pelto-kvartsiekikka-kasvustoille ei annettu toiseen satoon fosforilisäystä, sillä kasvustossa ei näkynyt ensimmäisen sadon aikana silminnäkettäviä P-puutosoireita. Lisäfosforilannoitteena käytettiin kalsiumfosfaattia (Ca(H₂PO₄)₂), sillä kaliumin pitoisuus olisi kohonnut liian suureksi käytettäessä kaliumfosfaattia. Toista satoa varten jokaiseen ruukkuun lisättiin yhteensä typpeä 100 mg kg⁻¹ ja kaliumia 50 mg kg⁻¹ kahtena lisäyskertana.

Taulukko 4. Ruukkuihin annetut ravinteet ja ravinnemäärät.

Lannoite	Ravinne	Pitoisuus (mg kg ⁻¹)
NH ₄ NO ₃	N	300+100*
KCl/KH ₂ PO ₄ **	K	200+50*
MgSO ₄	Mg	50
MgSO ₄	S	66

*Annetut typpi- ja kaliumpitoisuudet ensimmäiselle ja toiselle sadolle.

**KCl P₀-ruukkuihin, KH₂PO₄ ja KCl P-lannotettuihin ruukkuihin

Kasvatus tapahtui kasvihuoneessa. Kasvihuoneen alin lämpötila oli 15 °C ja aurinkoisina päivinä lämpötila nousi jopa yli 30 °C:seen. Ensimmäinen sato leikattiin 30 vrk kuluttua kylvöstä ja toinen sato 50 vrk kuluttua kylvöstä. Sadon kuiva-aine määritettiin leikkaamalla sadon vihreä osa n. 2,0 cm:n korkeudelta kasvualustasta paperipusseihin, jotka kuivatettiin huoneen lämmössä ensin viikko ja sen jälkeen lämpökaapissa yön yli 55 °C:n lämpötilassa. Tämän jälkeen kasviaines oli vielä kaksi viikkoa huoneen lämmössä ennen huonekuivapainon punnitsemista. Ensimmäinen sato kärsi ripsiäisten vioituksista, mutta ripsiäiset saatiin hävitettyä biologisesti petopunkkien avulla. Toisen sadon aikana ripsiäisongelmaa ei enää ollut.

Kasvinäytteiden P-pitoisuus määritettiin ammoniumvanamolybdaattimenetelmällä (Saari & Paaso 1980). Kasvaneen sadon määrästä riippuen määritys tehtiin joko 0,5 tai 1,0 g näytteistä, jotka tuhkattiin ensin muhveliuunissa (Nabertherm Program Controller

C 19) 500 °C:ssa. Polton jälkeen tuhka liuotettiin 0,2 M HCl:iin. Ammoniumvanadaattireagenssi sisälsi ¼ väkevää HNO₃, 2,5 prosentista ammoniummolubdaattia ja 0,125 prosentista ammoniumvanadaattia (Kuo, 1996). Näytteiden P-pitoisuudet mitattiin spektrofotometrillä (Shimadzu UV-mini 1240) aallonpituudella 460 nm. Kasvinäytteiden P-pitoisuudet määritettiin kahtena rinnakkaisena, mutta sedimenttikasvatuksen ensimmäisen sadon P-pitoisuus määritettiin vain yhdestä näytteestä vähäisen kasvimateriaalin takia. P-pitoisuuden lisäksi määritettiin P-otto (P-pitoisuus * kuiva-ainesato) ja annetun P-lannoituksen hyväksikäyttöaste yhtälöllä 6.

P-lannoituksen hyväksikäyttöaste määritettiin Yli-Hallan (1991) esittämää yhtälöä muokkaamalla:

$$U = (P_{xp} - P_{0p}) / P_{xf} * 100 \quad (6)$$

jossa

U = hyväksikäyttöaste (%)

P_{xp} = lannoitetun kasvuston P-otto (mg)

P_{0p} = lannoittamattoman kasvuston P-otto (mg)

P_{xf} = lannoitusmäärä (mg) astiaa kohden

Kasvatuksen jälkeen kasvualustoista määritettiin pH CaCl₂-suspensiossa ja johtoluku. Kasvualustoista poistettiin ennen määrittelyä ylin kvartsihiekkakerros ja alin osa, jossa juuret olivat kasvaneet tiukaksi matoksi. Tässä työssä pelto+kvartsihiekkaseoksessa kasvaneesta sadosta käytetään termiä peltomaa ja sedimentti+kvartsihiekkaseoksessa kasvaneesta sadosta käytetään termiä sedimentti.

5.4 Laadunvarmistus

Tutkimusta tehtäessä laadunvarmistuskeinoina käytettiin rinnakkaisia ja sokeita näytteitä. Työssä käytettiin tunnettua näytettä kokonaisfosforin määrittämisessä, mutta muuten tunnettua näytettä ei määrittämisessä mukana kuljetettu. Tunnetulla näytteellä olisi voitu varmistaa eri mittauskerroilla saatavien tulosten vertailukelpoisuutta toisiinsa nähden määrittämällä tunnetun näytteen tuloksista varianssikertoimet, mitkä olisivat ilmentäneet tuloksien sisältämää kokonaisvaihtelua. Rinnakkaisten määrittämisellä saatiin kuitenkin varmuutta tulosten vertailukelpoisuudesta. Rinnakkaisista määritettiin keskihajonnan keskivirhe, joka kuvastaa rinnakkaisten vaihtelua esitetystä keskiarvosta. Osa vesiuuton P:sta ja Q/I-kuvaajan rinnakkaisista määritettiin eri kerroilla, jolloin ne vastaavat tunnetun näytteen laadunvarmistusmetodia. Määrittämisessä käytettiin sokeita näytteitä, jotka antoivat käsityksen siitä, kuinka paljon P:a tulee käsittelyn aikana käytettävistä kemikaaleista, astioista, korkeista, suodatinpapereista ja muista lähteistä.

5.5 Tilastolliset menetelmät

Tulokset esitettiin rinnakkaisten tuloksien keskiarvoina ja keskihajontoina. Tuloksia vertailtiin toisiinsa tilastollisesti SPSS-tilasto-ohjelman (Statistical Package for the Social Sciences) korrelaatiomatriisilla. Tilastollisesti merkitsevät korrelaatioiden riskitasot olivat $< 0,05^*$ ja $< 0,01^{**}$. Valuma-alue- ja sedimenttinäytteiden tulosten välille ei laskettu korrelaatioita, koska valuma-alueen ja sedimentin tulokset poikkesivat toisistaan huomattavasti, eikä jakautuma olisi normaali, jolloin näiden kahden tulosjakauman välinen korrelaatio olisi luonnostaan väkijakauman suuri. Jotta valuma-alue- ja sedimenttinäytteiden välinen korrelaatio olisi luotettava, pitäisi näytepisteitä olla myös saatujen näytepisteiden välissä ja tulosten normaalijakauman mukainen.

6 Tulokset

6.1 Valuma-alue ja sedimentti

6.1.1 Lajitekoostumus

Valuma-alueen maanäytteiden ja sedimentin lajitekoostumus on esitetty taulukossa 5. Valuma-alueen lajitekoostumus oli huomattavasti karkeampaa kuin sedimentillä. Valuma-alueella savesta oli 29-48 %, kun sedimentin savespitoisuus oli 73 %. Hienon hiesun pitoisuudet olivat valuma-alueella ja sedimentissä yhtä suuret. Valuma-alueen näytteistä 2 ja 3 olivat hienojakoisempia kuin näytteet 1, 3-6.

Taulukko 5. Valuma-alueen maanäytteiden ja sedimentin lajitekoostumukset (%).

	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4	Näyte 5	Näyte 6	1-6	Hapettunut k.a. sedimentti
Sr	0	0	0	0	0	0	0	0
KHk	2	3	1	1	2	1	2	0
HHk	3	4	2	3	3	3	3	0
KHt	12	4	5	12	11	11	9	1
HHt	22	11	11	20	20	20	17	7
KHs	20	16	18	19	20	20	19	5
HHs	12	18	15	13	14	14	14	14
S	29	44	48	32	30	31	36	73
yhteensä	100	100	100	100	100	100	100	100

6.1.1 Kokonaishiili ja -typpi sekä pH ja johtoluku

Valuma-alueen ja sedimentin pH, johtoluku, tyyppi, hiili sekä C/N-suhde on esitetty taulukossa 6. C/N-suhde oli pienin sedimentillä. Pelkistyneestä sedimentistä määritettiin vain pH (CaCl₂), joka oli 6,8. Johtoluku, tyyppi- ja hiilipitoisuus näyttivät olevan

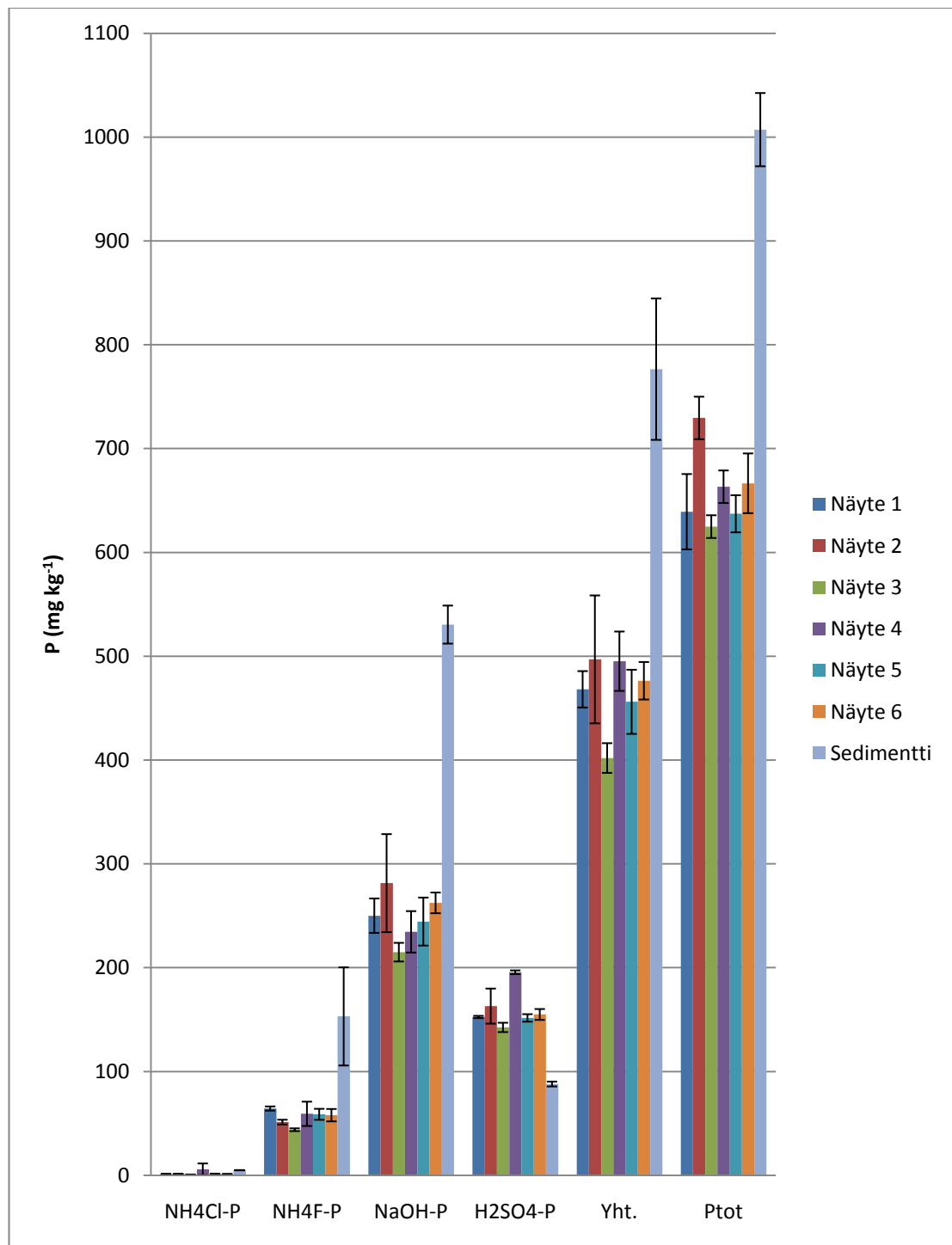
suurempia sedimentissä kuin valuma-alueen maanäytteiden keskiarvot, vaikka valuma-alueen maanäytteissä 2 ja 3 hiilipitoisuus oli sedimenttinäytettä suurempi. Sedimentin C/N-suhde näytti olevan valuma-alueen maanäytteitä pienempi.

Taulukko 6. Keskiarvoiset perustiedot valuma-alueesta ja sedimentistä sekä keskihajonnat.

Näyte	pH (CaCl ₂)	Johtoluku	Typpi (%)	Hiili (%)	C/N-suhde
1	5,7 ± 0,2	0,95 ± 0,05	0,18 ± 0,02	1,04 ± 0,02	11,0 ± 1,1
2	6,2 ± 0,1	0,98 ± 0,03	0,25 ± 0,01	2,89 ± 0,02	11,7 ± 0,4
3	5,9 ± 0,2	0,83 ± 0,04	0,23 ± 0,01	2,72 ± 0,01	11,6 ± 0,3
4	5,8 ± 0,2	0,81 ± 0,02	0,16 ± 0,01	1,70 ± 0,03	10,4 ± 0,3
5	5,8 ± 0,1	0,94 ± 0,03	0,24 ± 0,04	2,05 ± 0,01	8,8 ± 1,6
6	5,6 ± 0,2	0,93 ± 0,02	0,21 ± 0,01	1,99 ± 0,02	9,4 ± 0,2
1-6 k.a.	5,8 ± 0,2	0,91 ± 0,03	0,21 ± 0,02	2,07 ± 0,02	10,5 ± 0,6
Hapettunut sedimentti	6,1 ± 0,1	1,45 ± 0,05	0,35 ± 0,01	2,38 ± 0,01	6,8 ± 0,1

6.1.2 Epäorgaanisen fosforin fraktiot ja kokonaisfosfori

Valuma-alueen ja hapettuneen sedimentin epäorgaanisen P:n fraktiot ja niiden summa sekä kokonaisfosforipitoisuudet (P_{tot}) on esitetty kuvassa 6. Valuma-alueen maanäytteissä P_{tot} -pitoisuudet vaihtelivat 624 – 729 mg kg⁻¹ välillä. Hapettuneella sedimentillä P_{tot} oli 1007 mg kg⁻¹. Alumiinin sitomaksi oletettua NH₄F-liuokseen uuttuvaa P:a oli valuma-alueen maanäytteissä 44 – 64 mg kg⁻¹ ja sedimenttinäytteessä 153 mg kg⁻¹. Raudan sitomaksi oletettua NaOH-liuokseen uuttuvaa P:a oli valuma-alueen maanäytteissä 215 – 281 mg kg⁻¹ ja sedimenttinäytteessä 530 mg kg⁻¹. Kalsiumin sitomaa apatiitin sisältämää H₂SO₄-liuokseen uuttuvaa P:a oli valuma-alueen maanäytteissä 143 – 196 mg kg⁻¹ ja hapettuneen sedimenttinäytteessä 88 mg kg⁻¹. Valuma-alueen maanäytteiden ja hapettuneen sedimenttinäytteiden tuloksissa ei käytännössä katsottuna ollut lainkaan NH₄Cl-liuokseen uuttuvaa helppoliukoista P:a.



Kuva 6. Valuma-alueen ja sedimentin P-fraktiot ja kokonaisfosfori. Virhepalkit kuvaavat keskihajontoja.

Valuma-alueen $\text{NH}_4\text{F-P}$ oli kiinteässä negatiivisessa korrelaatioissa ($r = -0,97^{**}$) savespitoisuuden kanssa, kun taas NaOH-P:n ja $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-P:n}$ korrelaatiot ($r = -0,11^*$ ja $r = -0,25^*$) savespitoisuuden kanssa olivat hyvin heikkoja. $\text{P}_{\text{tot:n}}$ korrelaatio savespitoisuuden kanssa oli myös heikko ($r = 0,22^*$).

Valuma-alueen maanäytteissä P:n fraktioiden summa vaihteli 64 – 75 %:a P_{tot} :sta. Sedimentillä vastaava osuus oli 77 %. P_{tot} :n ja epäorgaanisen P:n fraktioiden summan erotuksena lasketut orgaanisen P-pitoisuudet (taulukko 7) olivat valuma-alueella 25 – 36 % ja sedimentillä 23 % näytteiden P_{tot} :sta. Valuma-alueen orgaanisen P:n ja C_{tot} :n välillä oli selvä korrelaatio ($r=0,95^{**}$).

Taulukko 7. Orgaanisen P:n pitoisuudet (mg kg^{-1}) ja niiden keskihajonnat.

Näyte	1	2	3	4	5	6	Sedimentti
Org.P	177	216	218	182	196	186	207
	± 56	± 98	± 28	± 37	± 43	± 53	± 76

6.1.3 Fosforin kyllästysaste

Näytteiden oksalaattiuuttoiset alumiini- ja rautapitoisuudet (Al_{ox} ja Fe_{ox}), P:n sorptiokapasiteetti (PSC) ja P:n sorptiokyllästysaste (DPS_{Σ}) on esitetty taulukossa 8. Valuma-alueen maanäytteet 2 ja 3 poikkesivat muista valuma-alueen näytteistä suuremmilla Al- ja Fe-pitoisuuksiltaan sekä suuremman PSC:n osalta. Valuma-alueen maanäytteet olivat muuten hyvin saman kaltaisia ja näytteiden keskihajonnatkin olivat pienet. Sedimentin oksalaattiuuttoisen Al:n ja Fe:n pitoisuudet olivat suuremmat kuin valuma-alueella, mistä syystä myös sedimentin PSC oli suurempi. Hapettuneessa sedimentissä NH_4Cl -, NH_4F - ja NaOH -uuttoisten P-fraktioiden summa (P_{Σ}) oli 55 % suurempi kuin valuma-alueella, mistä syystä hapettuneen sedimentin DPS_{Σ} oli kuitenkin yhtä suuri kuin valuma-alueella. Pelkistyneelle sedimentille ei määritetty epäorgaanisen P:n fraktioita, sillä fraktioinnin aikana pelkistynyt näyte olisi päässyt hapettumaan, mistä syystä DPS_{Σ} ei voitu laskea.

Taulukko 8. Valuma-alueen (näyte 1-6) ja pelkistyneen ja hapettuneen sedimentin oksalaattiuuttoiset alumiini- ja rautapitoisuudet (Al_{ox} ja Fe_{ox}), fosforin sorptiokapasiteetti (PSC) ja sorptiokyllästysaste (DPS_{Σ}) sekä NH_4Cl -, NH_4F - ja NaOH -uuttoisten P-fraktioiden summa (P_{Σ}).

Näyte	Al_{ox} (mmol kg ⁻¹)	Fe_{ox} (mmol kg ⁻¹)	PSC (mmol kg ⁻¹)	P_{Σ} (mmol kg ⁻¹)	DPS_{Σ} (%)
1	68 ± 1	80 ± 1	74 ± 1	10 ± 0,5	14 ± 0,2
2	103 ± 4	112 ± 5	108 ± 5	11 ± 1,4	10 ± 0,4
3	99 ± 10	95 ± 4	97 ± 7	8 ± 0,3	9 ± 0,6
4	71 ± 1	77 ± 2	74 ± 1	10 ± 0,9	13 ± 0,2
5	68 ± 2	83 ± 1	76 ± 2	10 ± 0,9	13 ± 0,2
6	66 ± 2	79 ± 1	73 ± 1	10 ± 0,4	14 ± 0,3
k.a.	79 ± 3	88 ± 2	84 ± 3	10 ± 0,7	12 ± 0,3
Pelkistynyt	145 ± 2	193 ± 3	169 ± 2	-	-
Hapettunut	140 ± 7	197 ± 17	157 ± 8	22 ± 0,4	12 ± 0,7

Taulukossa 9 on esitetty oksalaattiuuttoisten Al- ja Fe-pitoisuuksien korrelaatiot savespitoisuuden sekä NH_4F - ja NaOH -uuttoisen P:n kanssa. Valuma-alueen maanäytteiden Al- ja Fe-pitoisuudet korreloivat positiivisesti savespitoisuuden kasvaessa. NaOH -uuttoisen P:n määrä kasvoi Fe-pitoisuuden kasvaessa, mutta NH_4F -uuttoisen P:n määrä väheni Al-pitoisuuden kasvaessa.

Taulukko 9. Al- ja Fe-pitoisuuksien korrelaatiot savespitoisuuden sekä NH_4F - ja NaOH -uuttoisen P:n kanssa.

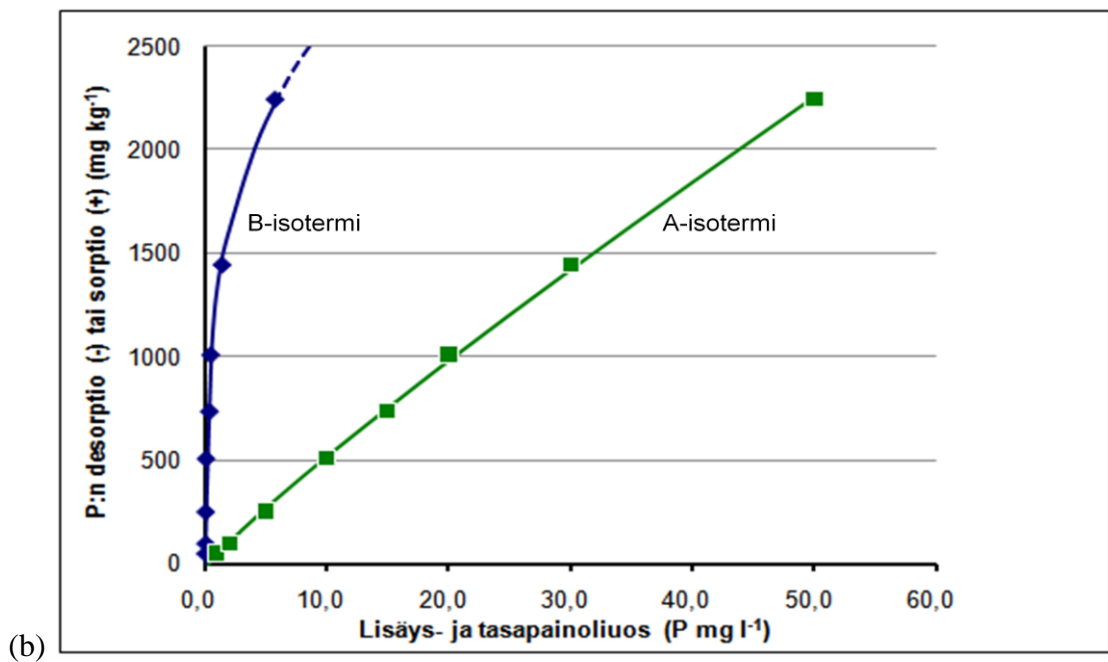
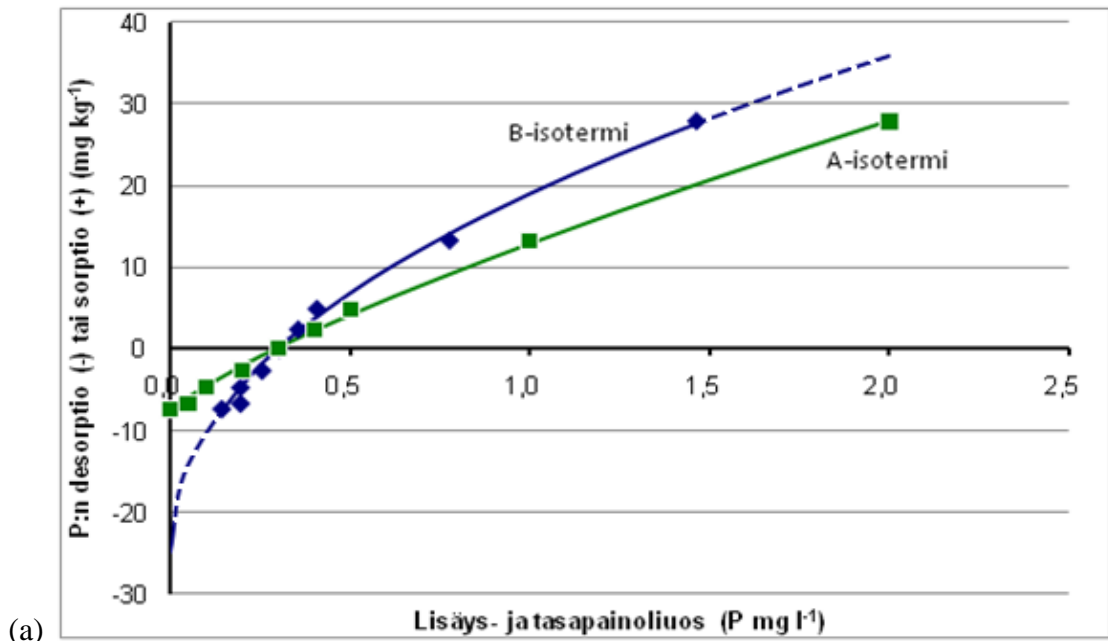
	Al_{ox}	Fe_{ox}
Saves	0,93**	0,80**
$\text{NH}_4\text{F-P}$	-0,86*	
NaOH-P		0,40*

* tilastollisesti merkitsevä riskitaso < 0,05

** tilastollisesti merkitsevä riskitaso < 0,001

6.1.4 Fosforin sorptio-desorptioisotermit

Valuma-alueen maanäytteiden keskiarvoilla määritetty sorptio-desorptioisotermien (kuva 7, kohta a) x-akselin leikkauskohdan ilmaisema fosforinvaihdon nollapiste (EPC) oli $0,3 \text{ mg l}^{-1}$.



Valuma-alueen maanäytteiden 1, 5 ja 6 sekä 2 ja 3 isotermit olivat toistensa kanssa samansuuntaisia. Näytteiden 2 ja 3 sorptiot olivat kuitenkin näytteitä 1, 5 ja 6 suurempia. Näytteiden 1-3, 5 ja 6 EPC vaihteli 0,13 ja 0,33 mg l⁻¹ välillä. Näyte 4 erosi muista valuma-alueen maanäytteistä matalammalla sorptiolla ja sen EPC oli 0,74. Liitteessä 1 on esitetty erikseen valuma-alueen maanäytteiden A- ja B-isotermit sekä niiden yhtälöt.

Hapettuneen sedimenttinäytteiden sorptio-desorptioisotermien (kuva 7, kohta b) fosforinvaihdon nollapiste (EPC) oli 0 mg l⁻¹, jolloin sedimentissä ei tapahtunut lainkaan desorptiota, vaan sedimentti sitoi kaiken annetun P:n pienimmillä lisäysliuoksilla. Suurta sorptiokykyä kuvasti B-isotermin pystysuoraan ylöspäin suuntautuva kuvaaja.

Valuma-alueen maanäytteiden ja hapettuneen sedimentin P:n pidätysominaisuudet poikkesivat toisistaan selvästi. Hapettuneen sedimentin P:n sorptiokyky oli aivan omaa luokkaansa valuma-alueen maanäytteisiin verrattuna. Suurimmalla P-lisäysliuoksella (50 mg l⁻¹) sedimentti pidätti P:a 2,24 mg g⁻¹, kun valuma-alue pidätti keskiarvoisesti suurimmalla P-lisäysliuoksella (2 mg l⁻¹) P:a vain hieman alle 0,03 mg g⁻¹. Pelkistyneelle sedimentille määritettiin myös sorptio-desorptioisotermit, mutta sedimentti pääsi hapettumaan määrittelyn aikana, eikä tuloksia sen vuoksi tässä esitetä.

Kuvassa 7 esitettyjen kuvaajien yhtälöt Freundlichin yhtälön mukailulla versiolla ovat:

$$\text{Valuma-alue A-isotermit: } Q = 20,718 * I^{0,787} - 7,763$$

$$\text{B-isotermit: } Q = 43,837 * I^{0,469} - 24,867$$

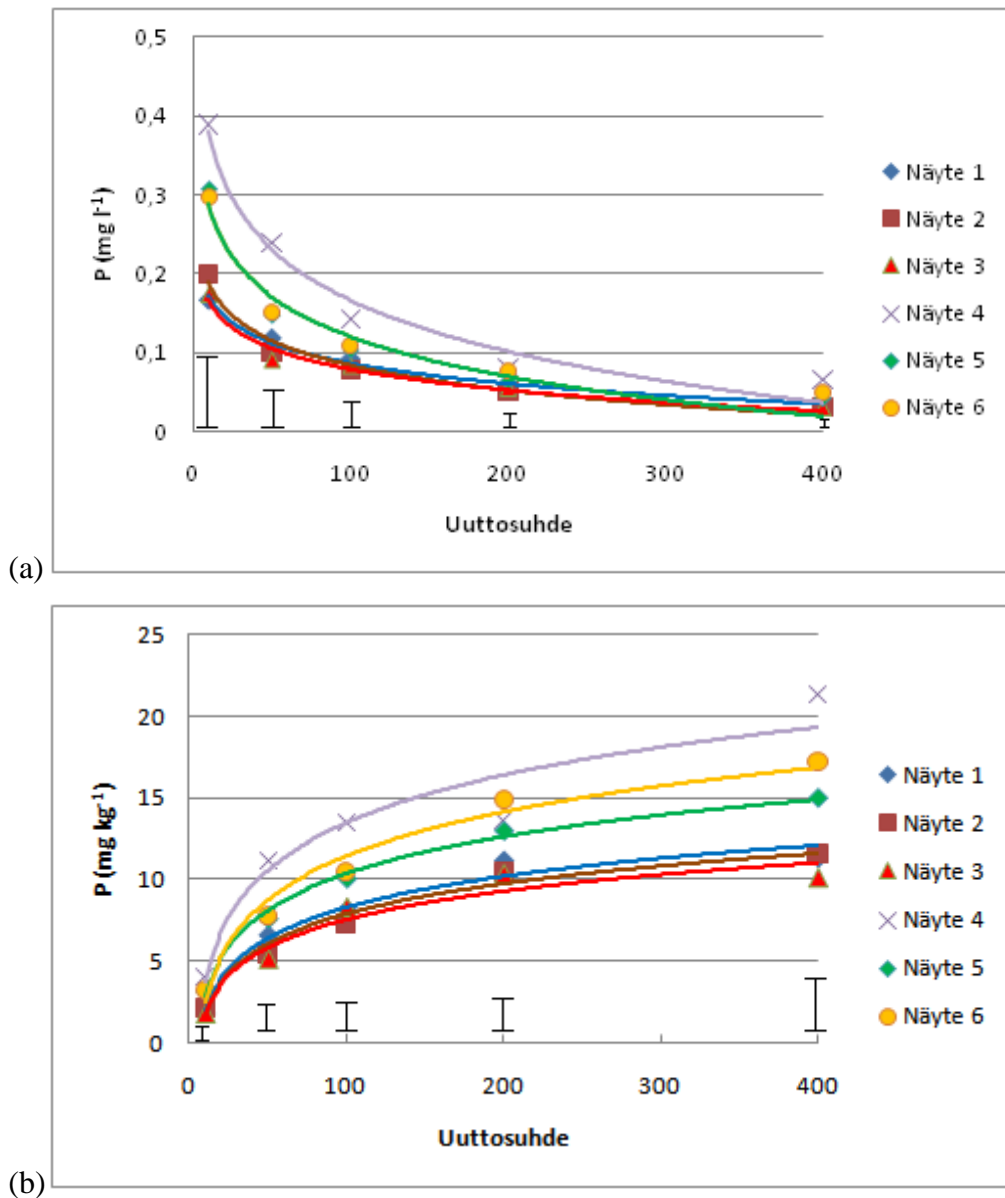
$$\text{Sedimentti A-isotermit: } Q = 68,643 * I^{0,895} - 20,119$$

$$\text{B-isotermit: } Q = 2054,874 * I^{0,895} - 20,119$$

Kuvasta 7 (kohta a) voitiin päätellä A- ja B-isotermien avulla kosteikkoon tulevasta maa-aineksesta desorboituvan P:n määrä (mg kg⁻¹) sekä kuinka paljon desorptio nostaa veden P-pitoisuutta. TEHO-hanke mittasi vuonna 2009 kosteikkoon tulevan liukoisen fosfaatti-fosforin pitoisuudeksi keskiarvoisesti 0,040 mg l⁻¹. Keskiarvoisesta valuma-alueenäytteestä vapautui P:a 6 mg kg⁻¹ (A-isotermit), jolloin altaaseen tulevan veden P-pitoisuus kasvoi 0,040 mg:sta 0,160 mg:aan (B-isotermit) vesilitraa kohden.

6.1.5 Vesiuuttainen fosfori

Valuma-alueen maanäytteiden vesiuuttoisen P:n pitoisuudet on esitetty kuvassa 9. Uuttoliuoksen tilavuus (ml) yhtä maagrammaa kohden on ilmaistu x-akselilla. Kohdassa a on esitetty uuttoliuoksen P-pitoisuus (mg l^{-1}) ja kohdassa b on esitetty liuennut P-määrä (mg kg^{-1}) eri uuttosuhteilla. Näyte 4 poikkesi selvästi muista valuma-alueen näytteistä suurimmalla vesiuuttoisen P:n määrällä suhteella 1:200 saatua tulosta lukuun ottamatta. Näytteissä 5 ja 6 oli myös enemmän vesiliukoista P:a kuin näytteissä 1-3 .



Kuva 9. Valuma-alueen vesiuuttoisen P:n kuvaajat. Kohdassa (a) veden P-pitoisuus (mg l^{-1}) ja kohdassa (b) veteen liuennut P-määrä (mg kg^{-1}) eri uuttosuhteilla (x-akseli). Virhepalkit kuvaavat näytteen keskiarvoisia keskihajontoja eri uuttosuhteilla.

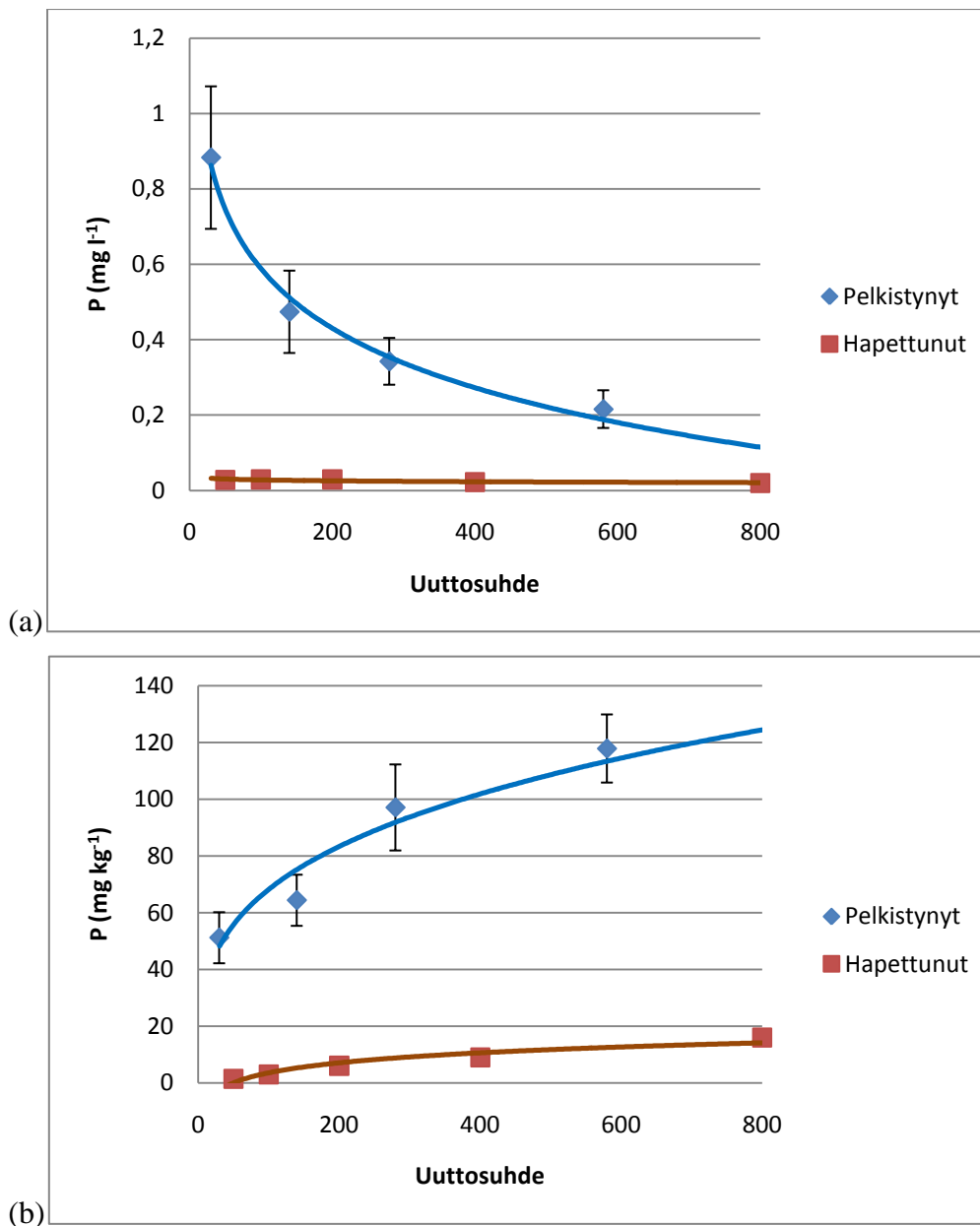
Valuma-alueen maanäytteiden uuttoliuoksen P-pitoisuutta (kuva 9, kohta a) kuvaavat yhtälöt ovat:

Näyte 1	$y = -0,037\ln(x) + 0,258$	$R^2 = 0,987$
Näyte 2	$y = -0,046\ln(x) + 0,293$	$R^2 = 0,972$
Näyte 3	$y = -0,038\ln(x) + 0,254$	$R^2 = 0,975$
Näyte 4	$y = -0,093\ln(x) + 0,596$	$R^2 = 0,972$
Näyte 5	$y = -0,073\ln(x) + 0,456$	$R^2 = 0,960$
Näyte 6	$y = -0,067\ln(x) + 0,434$	$R^2 = 0,965$

Valuma-alueen maanäytteiden uuttoliuokseen liunneen P-määrän (kuva 9, kohta b) kuvaavat yhtälöt ovat:

Näyte 1	$y = 2,738\ln(x) - 4,315$	$R^2 = 0,974$
Näyte 2	$y = 2,6713\ln(x) - 4,41$	$R^2 = 0,975$
Näyte 3	$y = 2,5038\ln(x) - 3,985$	$R^2 = 0,944$
Näyte 4	$y = 4,2156\ln(x) - 5,937$	$R^2 = 0,921$
Näyte 5	$y = 3,2662\ln(x) - 4,680$	$R^2 = 0,993$
Näyte 6	$y = 3,9027\ln(x) - 6,532$	$R^2 = 0,975$

Pelkistyneen ja hapettuneen sedimentin vesiliukoisen P:n pitoisuudet on esitetty kuvassa 10. Uuttosuhteet on esitetty x-akselilla uuttoliuoksen tilavuutena (ml) maagrammaa kohden. Kohdassa a on esitetty uuttoliuoksen P-pitoisuus (mg l^{-1}) ja kohdassa b on esitetty liuennut P-määrä (mg kg^{-1}) eri uuttosuhteilla. Hapettuneen sedimentin keskihajonnat olivat niin pienet, ettei niitä voitu merkitä kuvaan 10. Hapettuneen sedimentin keskihajonnat a-kohdassa vaihtelivat $0,01\text{--}0,05 \text{ mg l}^{-1}$ välillä ja b-kohdassa $0,1\text{--}3,0$; keskihajonta kasvoi uuttosuhteen kasvaessa. Pelkistyneessä sedimentissä vesiliukoisen P:n pitoisuudet olivat selvästi suuremmat kuin hapettuneessa sedimentissä. Valuma-alueella vesiuuttoisen P:n (1:50) ja savespitoisuuden välillä oli negatiivinen korrelaatio ($r = -0,61^{**}$).



Kuva 10. Pelkistyneen ja hapettuneen sedimentin vesiuutteen P-pitoisuus (a) ja vesiuuttoisen P:n määrä(b) eri uuttosuhteilla.

Sedimenttinäytteiden uuttoliuoksen P-pitoisuutta (kuva 10, kohta a) kuvaavat yhtälöt ovat:

$$\text{Pelkistynyt sedimentti: } y = -0,228\ln(x) + 1,637 \quad R^2 = 0,989$$

$$\text{Hapettunut sedimentti: } y = -1 \cdot 10^{-5}x + 0,029 \quad R^2 = 0,828$$

Sedimenttinäytteiden uuttoliuokseen liuenneen P-määrän (kuva 10, kohta b) kuvaavat yhtälöt ovat:

$$\text{Pelkistynyt sedimentti: } y = 18,002x^{0,2992} \quad R^2 = 0,925$$

$$\text{Hapettunut sedimentti: } y = 5,0784\ln(x) - 19,848 \quad R^2 = 0,929$$

Kokeessa käytettiin valuma-alueen maanäytteille ja sedimenttinäytteille eri uuttosuhteita, sillä sedimentillä haluttiin tarkastella vesiuuttoisen P:n määriä suuremmissa uuttosuhteissa, mikä kuvastaisi kosteikon suurempaa vesimäärä. Pelkistyneen ja hapettuneen sedimentin uuttosuhteet poikkesivat toisistaan sen takia, että pelkistyneen sedimentin vesiuuttainen P määritettiin ennen kuiva-ainepitoisuuden määrittystä. Näin meneteltiin, jotta pelkistynyt sedimentti ei olisi kerinnyt hapettumaan sinä aikana, kun kuiva-ainemäärittystä tehtiin.

6.2 Astiakokeen tulokset

Sedimentissä kasvanut ensimmäinen raiheinäkasvusto poikkesi ulkonäöltään huomattavasti peltomaassa kasvaneesta (kuva 11). Sedimentissä kasvaneissa kasveissa oli selvästi nähtävissä P:n puutosoireista johtuvaa heikentynyttä kasvua, vanhimpien kasvinosien sinertävän tummanvihreä väritys ja lopulta kuivumista. Ensimmäisen sadon leikkuun jälkeen sedimentille annettu runsas P-lannoitus kiihdytti ruohon kasvua sedimentissä (kuva 12) ja hävitti silmin havaittavat P:n puutosoireet. Sedimentissä kasvaneen ensimmäisen sadon mukana poistuneen P-määrän katsottiin olevan niin vähäinen, että toisen sadon P-lannoitusmääränä voitiin pitää ensimmäiselle ja toiselle sadolle annettujen P-määrien summaa. Puhtaassa kvartsihiekassa kasvu oli erittäin heikkoa ja siinä kasvaneesta kasvustosta ei saatu kuin yksi sato.



Kuva 11. Peltomaassa ja sedimentissä ensimmäisen sadon aikana kasvaneet raiheinät P-lannoituksella 90 mg kg^{-1} tutkittavaa kasvualustaa kohden.



Kuva 12. Toinen sato sedimentillä annetun lisäfosforilannoituksen 270 mg kg^{-1} jälkeen. Yhteensä kuvan kasvusto sai ensimmäisen ja toisen sadon aikana fosforia 360 mg kg^{-1} . Kuvan ruukku on sama kuin kuvan 11 oikeanpuoleinen ruukku.

Taulukossa 10 on esitetty kasvustojen kuiva-ainemäärät kasvualustakiloa (pelto ja sedimentti) kohden. Ensimmäisen sadon aikana sedimentissä kasvaneiden kuiva-ainesato oli vain 21-28 % peltomaassa kasvaneen kuiva-ainesadon määrästä. Puhtaassa kvartsihiekkassa kasvaneen kasvuston kuiva-ainesato oli $1,7 \pm 0,2 \text{ g kg}^{-1}$.

Taulukko 10. Kasvuston kuiva-ainesadot ja keskihajonnat tutkittavaa kasvualustaa (pelto/sedimentti) kohden.

Peltomaassa kasvaneen raiheinän kuiva-ainesadot (g kg^{-1} kasvualustaa kohden)			
P-lannoitus (mg kg^{-1})	1. sato	2. sato	Yhteensä
0	$19,2 \pm 2,4$	$17,7 \pm 1,6$	36,9
30	$22,2 \pm 1,2$	$20,1 \pm 2,1$	42,0
90	$23,1 \pm 2,6$	$20,1 \pm 2,2$	43,2
150	$25,8 \pm 2,2$	$20,4 \pm 2,2$	46,2
210	$23,7 \pm 3,3$	$19,5 \pm 1,5$	43,2

Sedimentissä kasvaneiden kuiva-ainesadot (g kg^{-1} kasvualustaa kohden)			
P-lannoitus (mg kg^{-1})	1. sato	2. sato	Yhteensä
0	$5,4 \pm 0,6$	$9,0 \pm 1,2$	14,7
$30^1/90^2$	$5,4 \pm 0,3$	$19,5 \pm 2,4$	24,6
$90^1/270^2$	$4,8 \pm 0,8$	$23,7 \pm 1,8$	28,5
$150^1/450^2$	$5,7 \pm 1,6$	$24,9 \pm 1,9$	30,6
$210^1/630^2$	$6,6 \pm 1,9$	$26,7 \pm 2,1$	33,3

¹ Ensimmäiselle sadolle annettu P-lannoitusmäärä.

² Toiselle sadolle annettu P-lannoitusmäärä.

Taulukossa 11 on esitetty kasvustojen P-pitoisuudet kasviaineksen kuiva-ainekiloa kohden. Peltomaassa kasvaneiden kasvien ensimmäisessä sadossa P-pitoisuus kasveissa oli keskimäärin 39 % suurempi kuin sedimentissä kasvaneilla. Toisen sadon P-lisäyksellä 150 mg kg⁻¹ sedimentissä kasvaneen sadon P-pitoisuus vastasi peltomaassa ensimmäisen sadon P-lannoituksella 30 mg kg⁻¹ kasvaneen sadon P-pitoisuutta. Puhtaassa kvartsihiekkassa kasvaneen kasvuston P-pitoisuus oli 0,55 ± 0,04 g kg⁻¹.

Taulukko 11. Kasvuston P-pitoisuudet ja keskihajonnat kasviainesta kohden.

Peltomaassa kasvaneen raiheinän P-pitoisuus (g kg ⁻¹ kasviainesta kohden)		
P-lannoitus	1. sato	2. sato
0	1,16 ± 0,10	1,13 ± 0,05
30	1,21 ± 0,07	1,11 ± 0,06
90	1,46 ± 0,09	1,17 ± 0,08
150	1,93 ± 0,12	1,43 ± 0,13
210	2,24 ± 0,21	1,60 ± 0,10

Sedimentissä kasvaneen raiheinän P-pitoisuus (g kg ⁻¹ kasviainesta kohden)		
P-lannoitus	1. sato	2. sato
0	0,66 ± 0,06	0,83 ± 0,03
30 ¹ /90 ²	0,70 ± 0,04	0,83 ± 0,04
90 ¹ /270 ²	1,09 ± 0,09	1,32 ± 0,10
150 ¹ /450 ²	1,12 ± 0,08	1,47 ± 0,14
210 ¹ /630 ²	1,25 ± 0,22	2,31 ± 0,18

¹ Ensimmäiselle sadolle annettu P-lannoitusmäärä.

² Toiselle sadolle annettu P-lannoitusmäärä.

Taulukossa 12 on esitetty kasvustojen P-otto kasvualustakiloa (pelto ja sedimentti) kohden eri P-lannoitustasoilla. Ensimmäisen sadon aikana sedimentissä kasvaneen ruohon P-otto oli keksiarvoisesti vain 14 % peltomaassa kasvaneen P-otosta. Toisen sadon P-lisäyksellä 630 mg kg^{-1} sedimentissä kasvaneen sadon P-otto ylitti peltomaassa ensimmäisen sadon P-lannoituksella 210 mg kg^{-1} kasvaneen sadon P-oton. Peltomaalla P-lannoittamattomissa astioissa kasvanut raiheinä otti 9 % maanäytteen epäorgaanisesta P:stä ja sedimentillä kasvanut 1,5 % sedimentin epäorgaanisesta P:sta. Puhtaassa kvartsihiekassa kasvaneen kasvuston P-otto oli $0,93 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$.

Taulukko 12. Kasvuston P-otto ja keskihajonnat tutkittavaa kasvualustaa (pelto/sedimentti) kohden.

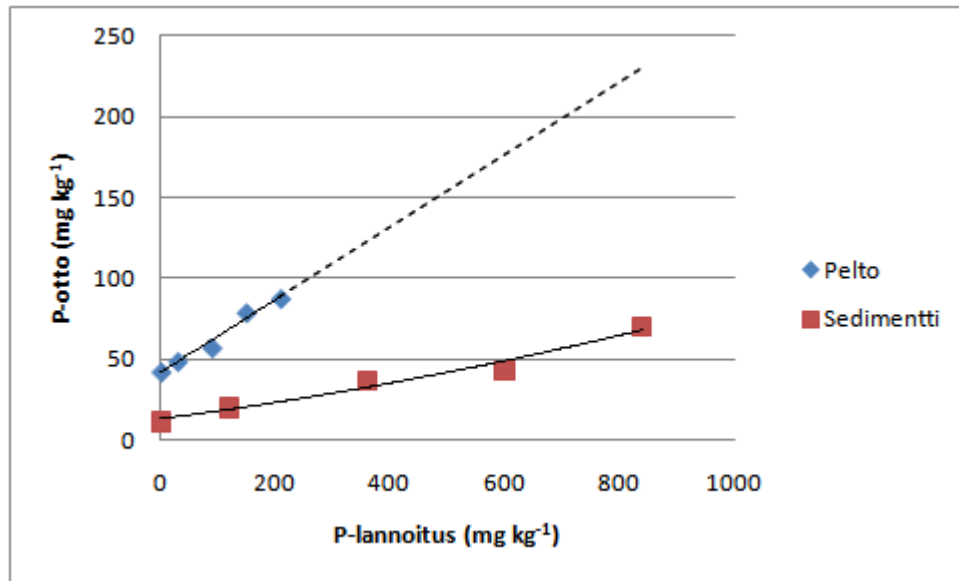
Peltomaassa kasvaneen raiheinän P-otto (mg kg^{-1} kasvualustaa kohden)		
P-lannoitus (mg kg^{-1})	1. sato	2. sato
0	$22,0 \pm 2,0$	$20,2 \pm 1,8$
30	$26,6 \pm 1,6$	$22,17 \pm 1,5$
90	$33,7 \pm 2,9$	$23,52 \pm 1,8$
150	$50,1 \pm 2,5$	$28,89 \pm 2,5$
210	$52,3 \pm 3,7$	$31,47 \pm 2,9$

Sedimentissä kasvaneen raiheinän P-otto (mg kg^{-1} kasvualustaa kohden)		
P-lannoitus (mg kg^{-1})	1. sato	2. sato
0	$3,6 \pm 0,5$	$7,7 \pm 1,0$
$30^1/90^2$	$3,7 \pm 0,3$	$16,2 \pm 1,8$
$90^1/270^2$	$5,3 \pm 0,4$	$31,3 \pm 0,5$
$150^1/450^2$	$6,3 \pm 1,0$	$36,8 \pm 2,1$
$210^1/630^2$	$8,3 \pm 2,6$	$61,7 \pm 4,6$

¹ Ensimmäiselle sadolle annettu P-lannoitusmäärä.

² Toiselle sadolle annettu P-lannoitusmäärä.

Kun esitetään heinäsatujen P-ottojen summa kasvualustaa (pelto/sedimentti) kohden eri P-lannoitustasoilla (kuva 13), voidaan havainnollistaa, kuinka suuren P-lannoitusmäärän sedimentti tarvitsee, jotta siinä kasvaneiden satujen P-otto olisi yhtä suuri kuin peltomaalla. Sedimentti vaati P-lannoituksen 600 mg kg^{-1} , jotta siinä kasvaneiden satujen P-otto oli yhtä suuri kuin peltomaalla kasvaneiden satujen P-lannoittamattoman koejäsenen P-otto.



Kuva 13. Peltomaassa ja sedimentissä kasvaneiden satojen yhteensä ottama P-määrä. Katkoviiva kuvaa pellon oletettua P-ottoa, jos lannoitustaso olisi yhtä suuri kuin sedimentillä.

Kuvan 13 P-ottoja kuvaavien käyrien yhtälöt ovat:

Pelto	$y = 0,226x + 41,242$	$R^2 = 0,977$
Sedimentti	$y = 2 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,046x + 12,948$	$R^2 = 0,972$

Taulukossa 13 on esitetty sedimentissä ja peltomaassa kasvaneiden kasvustojen P-lannoituksen hyväksikäyttöasteet. Ensimmäisen sadon aikana sedimentissä kasvaneen raiheinän P-lannoituksen hyväksikäyttöasteet olivat erittäin pieniä peltomaassa kasvaneiden hyväksikäyttöasteisiin verrattuna. Toisen sadon aikana sedimentissä kasvaneen P-lannoituksen hyväksikäyttöasteet olivat suurempia kuin ensimmäisen sadon aikana, mutta huomattavasti pienempiä kuin peltomaan ensimmäisen sadon hyväksikäyttöasteet. Pienimmällä P-lannoituksella sedimentissä kasvaneiden ensimmäisen ja toisen sadon välinen hyväksikäyttöasteen ero oli jopa 23-kertainen. P-lannoittamattoman peltomaan satojen P-otto oli 4,4 % oksidien sitomasta P:sta. Sedimentillä vastaava prosenttiosuus oli 0,5.

Taulukko 13. P-lannoitusten hyväksikäyttöasteet

P-lannoituksen hyväksikäyttöaste (%)						
Lannoitus (mg kg ⁻¹)	1. sato		2. sato		Sadot yhteensä	
	Pelto	Sedimentti	Pelto	Sedimentti	Pelto ³	Sedimentti ⁴
0	-	-	-	-	-	-
30 ¹ /90 ²	15,2	0,3	6,6	7,1	21,7	7,2
90 ¹ /270 ²	13,0	1,8	3,7	6,6	16,7	7,0
150 ¹ /450 ²	18,7	1,8	5,8	4,9	24,5	5,3
210 ¹ /630 ²	14,4	2,3	5,4	6,4	19,8	7,0

¹ Ensimmäiselle sadolle annettu P-lannoitusmäärä.

² Toiselle sadolle annettu P-lannoitusmäärä.

³ Lannoituksen hyväksikäyttöasteeseen on laskettu ensimmäisen ja toisen sadon yhteinen P-lannoitusmäärä.

⁴ Hyväksikäyttöasteiden summa ei ole ensimmäisen ja toisen sadon summa johtuen lisälannoituksesta.

Taulukossa 14 on esitetty toisen sadon jälkeen kasvualustoista mitatut pH ja johtoluku. Astiakokeen aikana kasvualustojen pH on laskenut peltomaalla 0,6 pH-yksikköä ja sedimentillä 1,6 pH-yksikköä, kun verrataan kasvualustojen pH:ta taulukon 6 arvoihin ennen astiakoetta. Kvartsihiekan pH laski astiakokeen aikana noin 2,3 pH-yksikköä. Peltomaan johtoluku oli laskenut ja sedimentillä vastaavasti noussut astiakokeen aikana. Suurimmalla lannoituksella sedimentin johtoluku oli kuitenkin samansuuruinen kuin sedimentillä ennen astiakoetta.

Taulukko 14. Kasvualustojen pH ja johtoluku ja niiden keskihajonnat astiakokeen jälkeen

Pelto			Sedimentti		
P-lannoitus (mg kg ⁻¹)	pH (CaCl ₂)	Johtoluku (10*mS cm ⁻¹)	P-lannoitus (mg kg ⁻¹)	pH (CaCl ₂)	Johtoluku (10*mS cm ⁻¹)
0	5,2 ± 0,1	0,43 ± 0,05	0	4,5 ± 0,2	2,34 ± 0,39
30	5,1 ± 0,1	0,42 ± 0,04	90	4,4 ± 0,1	2,17 ± 0,47
90	4,9 ± 0,1	0,41 ± 0,09	270	4,5 ± 0,1	2,18 ± 0,47
150	5,0 ± 0,1	0,40 ± 0,02	450	4,4 ± 0,1	2,93 ± 0,46
210	5,1 ± 0,1	0,39 ± 0,03	630	4,4 ± 0,1	1,48 ± 0,14

7 Tulosten tarkastelu

7.1 Sedimentoitumisen vaikutus P:n pidättymiseen

Valuma-alueen ja sedimentin lajitekoostumukset viittaavat siihen, että kosteikossa tapahtuu voimakasta lajittumista. Valuma-aluepellon pintamaan (0-20 cm) lajitekoostumus vaihteli hieuasta (He) hiesusaveen (HsS). Yleisin lajitekoostumus valuma-alueella oli kuitenkin hiesavi (HeS). Kosteikon loppupäästä otetun sedimentin (0-9 cm) lajitekoostumus oli sen sijaan aitosavea (AS). Valumaveden mukana tuleva karkeampi kiintoaines laskeutui ilmeisesti kosteikon alkupäähän. Kosteikon loppupäässä vedessä oli jäljellä kaikkein hienoin kiintoaines, joka laskeutui kosteikon pohjalle. Kosteikon loppupäästä otettu sedimentinäyte sisälsikin keskimäärin kaksi kertaa enemmän savesta kuin valuma-alueen muokkauskerros. Tämä tulos on yhdenmukainen maan lajiteanalyysissä käytettävän eri kokoluokkaa edustavien partikkelien laskeutumisaikojen kanssa (Taulukko 1).

Sedimentoitumisessa tapahtunut lajittuminen antoi savespitoiselle sedimentille aivan omanlaisensa fosforinpidättymisominaisuudet valuma-alueenäytteisiin verrattuna. Sedimentillä oli paljon suurempi fosforinpidätyskyky kuin karkeammilla valuma-alueilla. Vertailtaessa valuma-alueen ja sedimentin P-pitoisuuksia keskenään, huomattiin P-pitoisuuksien eroavan toisistaan selvästi. Valuma-alueen maanäytteet ja sedimenttinäytteet olivat siis huomattavan erilaisia, vaikka sedimenttinäytteen maa-aines oli peräisin valuma-alueen pelloilta. Green ym. (1978) huomasivat myös jokisedimentillä olevan suuremman P-pitoisuuden ja adsorptiokapasiteetin kuin valuma-alueella tutkiessaan peltoviljelmien kuormittamaa Maumee-jokea Yhdysvaltain Ohiossa. Savespitoisuuden kasvaessa sedimentin reaktiivinen pinta-ala kasvoi, mikä mahdollisti suuremman P:n sorption. Myös Hartikainen (1982a), Dunne ym. (2005) ja Peltovuori (2006) huomasivat savespitoisuuden kasvun lisäävän P:n sorptiota. Sedimentin valuma-aluetta korkeampi P-pitoisuus osoitti sen, että suurin osa valuma-alueelta kulkeutuvasta P:sta oli partikkelimaista P:a, ja sedimentoitumisen myötä partikkelimainen P sedimentoitui savespartikkelin mukana kosteikon pohjaan. Tässä tutkimuksessa ei kuitenkaan määritetty valuma-alueen savesfraktiossa ollutta P-

pitoisuutta, minkä pohjalta olisi voitu määrittää kuinka paljon P:a vapautui saveksesta ennen sedimentoitumista. Kosteikon pohjalla olleen sedimentin P-pitoisuutta ei voida suoraan verrata valuma-alueen P-määrään, sillä valuma-alueen maanäyte otettiin alkusyksyllä, jolloin maan P-määrä on luontaisestikin vähäisimmillään kasvukauden juuri päätyttyä. Maan P-pitoisuus ei kuitenkaan vaihtelee kovin paljon kasvukauden kuluessa. Maa on hyvin vahvasti puskuroitunut P:sta, ja sadon P-otto hyvin pieni maan P-varoihin verrattuna. Sedimenttinäyte kuvasti todennäköisesti useamman kasvukauden aikana kosteikon pohjaan laskeutunutta maa-ainesta, jonka valuma-alueelta lähtöisin ollut P-pitoisuus on voinut vaihdella lannoitusmäärien mukaan.

7.2 Fosforin fraktiot

7.2.1 Kokonaisfosfori ja orgaaninen fosfori

Sedimentin P_{tot} oli valuma-alueen maanäytteitä suurempi johtuen myös suuremmasta savespitoisuudesta. P_{tot} :n ja epäorgaanisen P:n fraktioiden summan erotuksena saatu orgaanisen P:n määrä oli sedimentissä hiukan suurempi kuin valuma-alueen maanäytteillä. Orgaanisen fosforin pitoisuus oli tutkituissa näytteissä korkea, kun sitä verrataan näytteiden kokonaishiilen määriin. Orgaaninen aines sisältää P:a, mikä selitti P-pitoisuuden ja orgaanisen aineksen välistä positiivista korrelaatiota näytteissä. Näytteiden orgaanisen aineksen pitoisuus oli kuitenkin matala verrattaessa muiden saamiin tuloksiin. Hartikainen (1979) sai samalle savespitoisuudelle kaksinkertaiset orgaanisen P:n määrät kuin valuma-alueella oli, ja järvien pintasedimentin orgaaninen P-määrä oli hieman suurempi kuin tässä työssä tutkitun kosteikon sedimentissä. Valuma-alueen C_{tot} -pitoisuudet olivat vain neljäsosa ja kosteikon puolet Hartikaisen (1979) saamista tuloksista.

7.2.2 Hydroksideihin pidähtynyt fosfori

Kivennäismailla raudan ja alumiinin oksidit ovat tärkeitä P:n pidähtymisen kannalta. Al- ja Fe-oksidiin määrä kuvaa P:n sorptiokapasiteettia (PSC). Savespitoisuuden on havaittu vaikuttavan NH_4 -oksalaattiuuttoisten Fe- ja Al-oksidiin määriin eri tavalla. Tässä työssä savespitoisuuden lisääntyessä oksalaattiuuttoisten Fe- ja Al-oksidiin määrä kasvoi. Myös Dunne ym. (2005) ja Hartikainen (1982c) havaitsivat Fe- ja Al-oksidiin määrän lisääntyvän savespitoisuuden kasvaessa. Fe-oksidiin määrän on todettu lisääntyvän, mutta Al-oksidiin määrä on pysynyt muuttumattomana (Peltovuori ym. 2002) tai Al-oksidiin määrä on vähentynyt (Hartikainen ja Simojoki 1997) savespitoisuuden kasvaessa. Hartikaisen (1991) mukaan savespitoisuuden muutos ei vaikuttanut Fe:n ja Al:n määrään. Hapettunut ja pelkistynyt sedimentti eivät eronneet toisistaan Al- ja Fe-pitoisuuksissa, sillä oksalaattiuutossa uuttui oksidimuodossa olevan Fe^{3+} :n lisäksi luonnollisesti myös liukoisena oleva Fe^{2+} .

Hartikainen (1982c, 1991) sekä Hartikainen ja Simojoki (1997) uuttivat Fe- ja Al-oksidit samanlaisella 0,05 M NH_4 - oksalaattiuuttoliuoksella (pH 3,3) kuin tässä työssä. Hartikainen (1982c) ja Hartikainen ja Simojoki (1997) saivat samansuuntaisia tuloksia kuin tässä työssä saatiin valuma-alueen maanäytteille. Hartikaisella (1982c) esiintyi kuitenkin suurta vaihtelua 30-59 % savespitoisilla näytteillä. Hartikaisen (1991) tutkimuksessa savespitoisuudella 5-27 % oli keskimäärin hieman suuremmat Al- ja Fe-pitoisuudet kuin tässä työssä valuma-alueella.

Valuma-alueelta ja sedimentistä otettujen näytteiden epäorgaanisen P:n fraktioiden summat sijoittuivat Hartikaisen (1982c) suomalaisille kivennäismaille esittämän vaihteluvälin (160-1453 mg kg⁻¹) keskivaiheille tai vähän sen alle. NH_4F - ja NaOH-uuttainen P-määrä oli hapettuneella sedimentillä suurempi kuin valuma-alueelta otetuilla näytteillä, mikä voi johtua sedimentin suuremmista Al- ja Fe-pitoisuuksista. Hartikaisen (1982c) mukaan NH_4 -oksalaattiuuttainen Fe ja NaOH-uuttainen P korreloivat positiivisesti savespitoisuuden kasvaessa, mutta Al:n ja NH_4F -uuttoisen P:n välillä oli negatiivinen korrelaatio. Sedimentissä oli vähemmän H_2SO_4 -uuttoista P:a kuin valuma-alueen näytteissä. Kaila (1965) ja Hartikainen (1979) huomasivat myös

H₂SO₄-uuttoisen P:n vähenevän ja NaOH-uuttoisen P:n lisääntyvän näytteiden savespitoisuuden kasvaessa.

Pelkistyneestä sedimentistä ei määritetty P-fraktiota, sillä näyte olisi hapettunut uuttojen aikana, jolloin tulos ei olisi kuvannut pelkistyneessä sedimentissä vallitsevaa tilannetta. Pelkistyneen sedimentin fraktioinnista oltaisiin voitu kuitenkin nähdä, eroavatko pelkistyneen ja hapettuneen NH₄F- ja NaOH-uuttoisen P:n määrät toisistaan. Hartikaisen (1979) mukaan pelkistyneissä oloissa NaOH-uuttoista P:a oli vähemmän ja vastaavasti NH₄F-uuttoista P:a oli enemmän, sillä Al-oksidi voi sitoa pelkistyneeltä Fe:lta vapautuneen P:n. Hartikaisen (1979) tekemän määrittämisessä pelkistetyistä näytteistä desorboitui NaOH-uuttoista P:a 10-60 % enemmän verrattaessa niitä hapettuneisiin näytteisiin.

Valuma-alueen NH₄F-, NaOH- ja H₂SO₄-uuttoiset P-määrät olivat samansuuntaisia kuin Hartikaisen (1979) tutkimissa savespitoisuuksiltaan samanlaisissa peltomaissa. Kosteikon sedimentissä oli nelinkertainen määrä NH₄F-uuttoista P:a ja yli kaksinkertainen määrä NaOH-uuttoista P:a verrattuna Hartikaisen (1979) tutkimien järvien aitosavissa pintasedimenteissä olleisiin NH₄F- ja NaOH-uuttoisen P:n määriin. Sedimentin H₂SO₄-uuttoinen P-määrä oli kolminkertainen Hartikaisen (1979) järvisedimentissä verrattuna tämän tutkimuksen kosteikon sedimenttiin. Hartikaisen (1979) tutkimat Hormajärvi ja Kotojärvi sijaitsevat Lohjalla ja Iitissä, jossa maa ei ole yhtä savespitoista ja rapautunutta kuin Lounais-Suomessa, mikä saattaa olla osasyynä etenkin H₂SO₄-uuttoisen P:n suurempaan määrään. Kosteikon P-kuormitus on myös luonnostaan paljon suurempaa kuin järvissä pellolta suoraan tulevan valuma-veden takia. Tästä syystä NH₄F- ja NaOH-uuttoisen P:n määrät olivat myös suuremmat kosteikossa kuin järvissä.

Valuma-alueen näytteissä ja sedimentissä oli lähes samansuuruinen DPS_Σ. Tämä johtui siitä, että vaikka sedimentillä oli suurempi PSC, oli sedimenttiin pidättyneenä myös enemmän P:a (P_Σ), joka nosti sedimentin DPS_Σ:n samalle tasolle valuma-alueen näytteiden kanssa. DPS_Σ vaihteli valuma-alueella ja sedimentissä 9-14 % välillä ja oli noin 3 %-yksikköä korkeampi kuin Peltovuoren (2002) saamissa tuloksissa. Kyllästysasteen ollessa alhainen sitoutuminen on voimakasta ja P:a jää vain vähäisissä määrin liukoiseen muotoon. Valuma-alueella ja sedimentillä oli vielä kapasiteettia sitoa

P:a, sillä Lookman ym. (1995) katsoivat maan olevan kyllästynyt P:sta, jos DPS on yli 24 %. Fosforinpidätyskapasiteetin laskemisessa käytetty kerroin 0,5 (Lookman ym. 1995) antaa liian suuren kapasiteetin suomalaisilla pintamailla, mutta vertailun helpottamiseksi muihin tutkimuksiin on päädytty pitämään kyseinen kerroin (Peltovuori 2002).

7.3 Vesiuttoisen P:n määrä

Valuma-alueen maanäytteiden vesiuttoinen P oli huomattavasti suurempi kuin hapettuneen sedimentin vesiuttoinen P. Hartikaisen (1982c, 1991) tutkimuksissa vesiliukoisen P:n määrä oli myös yleisesti ottaen savimaissa pienempi kuin karkeammissa maissa. Vastaavasti Hartikainen (1991) ja Peltovuori ym. (2002) eivät havainneet savespitoisuuden vaikuttavan vesiliukoisen P:n määrään. Viljely- ja lannoitushistoria ovat kuitenkin maahan sitoutuneen P:n kannalta määräävämpiä tekijöitä kuin maan lajitekoostumus. Pelkistyneen sedimentin vesiuttoinen P oli sitä vastoin selvästi hapettunutta sedimenttiä suurempi, mikä johtui Fe:n pelkistymisen yhteydessä vapautuneesta P:sta. Lee ym. (1977), Hartikainen (1979) ja Szilas ym. (1998) saivat samanlaisia tuloksia kuin tässä työssä vertaillessaan pelkistyneen ja hapettuneen sedimentin vesiuttoista P:a. Vesiuttoisten P-määrien ero pelkistyneessä ja hapettuneessa sedimentissä kuvastikin hyvin kosteikon P:n sitoutumisominaisuuksien muutosta. Valumaveden mukana tulleen Fe^{3+} :n sitoma P-määrää, joka hapettuneessa ympäristössä sedimentoituu, voi aiheuttaa pelkistyneessä ympäristössä sisäisen P-kuormituksen, ja kosteikko voi toimia P:n lähteenä. Szilas ym. (1998) totesivat P:n desorption olevan sitä pienempi vedellä kyllästetyissä olosuhteissa, mitä alhaisempi kyllästysaste oli ja mitä enemmän maassa oli redox-tilasta riippumattomia alumiinioksiedeja. Hartikaisen (1982c) mukaan vesiutossa uuttoliuokseen vapautuu Al-oksidiin sitomaa P:a, ja desorption edistyessä myös Fe-oksidiin sitoma P alkaa vapautua liuokseen.

Patrick ja Khalid (1974), Reddy ja Reddy (1993) ja Nguyen ym. (1997) saivat päinvastaisia tuloksia tutkiessaan pelkistymisen vaikutusta P:n sorptioon. He arvelivat

pelkistyneen sedimentin sitovan P:a enemmän, koska Fe^{2+} -muodolla, ferro-oksidilla, on suurempi sitomispinta-ala kuin Fe^{3+} -muodolla, ferrihydroksidilla. Todennäköisesti heidän tutkimuksessaan pelkistyneet näytteet ovat päässeet hapettumaan, jolloin P:n pidätyminen kasvaa huomattavasti, kuten tässä työssä havaittiin pelkistyneen ja hapettuneen sedimentin välillä olevan huomattavat erot P:n sorptiossa. Yksi syy ”pelkistyneen” näytteen suurempaan sorptioon voi olla pelkistymisen kautta vapautuneet uudet fosfaattien sorptiopinnat, kun näyte uudelleen hapettuu. Hapettuneessa tilassa Fe^{3+} sitoo orgaanisia ligandeja, mutta kun Fe^{3+} pelkistyy Fe^{2+} :ksi, ligandit liukenevat. Fe:n uudelleen hapettuessa orgaanisen ligandin sitonut Fe^{3+} voi nyt sitoa P:n. Tämä työ osoitti, että pelkistynyt Fe on erittäin herkkä hapettumaan mikä näkyy heti tuloksissa suurempana P:n sorptiona.

Maa-vesisuhteen kasvaessa desorboituvan P:n määrä kasvoi aluksi voimakkaasti, mutta uuttosuhteen kasvaessa yli 1:100, desorptio väheni huomattavasti valuma-aluemaanäytteillä. Sedimenttinäytteillä ei yhtä selvää desorption vähenemistä esiintynyt kuin valuma-alueella. Yli-Halla ym. (1995) havaitsivat myös desorboituneen P:n kasvun olevan pienillä uuttosuhteilla voimakasta, mutta desorboituvan P:n määrä väheni selvästi 1:100-uuttosuhteen väljetessä edelleen. Normaalioloissa maaveden määrä kiintoainekseen nähden on pieni, minkä vuoksi P:n desorptio on pieni. Kun veden määrä kasvaa, maaveden P- ja suolapitoisuus samalla pienenee ja tasapainolain mukaan P:a desorboituu pitämään yllä alenevaa P-pitoisuutta. Tulosten mukaan P-kuormitus olisi sitä pienempi, mitä pienemmässä uuttosuhteessa valumavedessä oleva kiintoaines saadaan laskeutumaan.

Maa-vesisuhteen käydessä väljemmäksi valuma-aluemaanäytteiden uuttoliuoksien P-pitoisuudet laskivat. P-pitoisuuden väheneminen uuttoliuoksesta kuitenkin tasaantui suurimmilla uuttosuhteilla ja vakiintui tasolle $0,05 \text{ mg l}^{-1}$. Yli-Halla ym. (1995) saivat samansuuntaisia tuloksia tutkimistaan Aurajoen ympäristöstä otetuista maanäytteistä. Pelkistyneellä sedimenttinäytteellä P-pitoisuudet olivat noin nelinkertaiset valuma-alueen maanäytteisiin verrattuna, mutta uuttoliuoksien P-pitoisuus laski selvästi jyrkemmin kertoen suuremmasta jo liukoisena olevasta P-määrästä. Nopea P-pitoisuuden lasku uuttosuhteen väljetessä kertoo pelkistyneen näytteen heikosta P:n pidätyskyvystä. Hapettuneella sedimenttinäytteellä uuttoliuoksen P-pitoisuus oli selvästi pelkistynyttä sedimenttinäytettä matalampi, mutta uuttosuhteen väljentyessä

hapettuneen näytteen uuttoliuoksen P-pitoisuus laski hyvin vähän. Tämä kuvasti hyvin Fe-oksidiin voimakasta P:n sitomiskykyä. Vertailtaessa näytteiden eri uuttosuhteiden liuosten P-pitoisuuksia ja näytteistä uuttuneita P-määriä, huomataan näytteiden pitävän yllä sitä suurempaa uuttoliuoksen P-pitoisuutta, mitä enemmän näytteessä on vesiuuttoista P:a.

Valumavedessä ja kosteikossa uuttoveden ionikonsentraatio on suurempi kuin työssä käytetyn deionisoidun veden, jolloin luonnollisessa olosuhteissa tapahtuva desorptio on pienempi kuin tässä työssä eri uuttosuhteiden P-pitoisuudet olivat. Kosteikossa vallitseva maa:vesi-uuttosuhde on kuitenkin vielä paljon väljempi kuin työssä käytetyt uuttosuhteet, jolloin kosteikossa maan hiukkaspinnoilta desorboituu veteen enemmän fosforia, mitä tässä työssä saadut tulokset esittivät.

7.4 Sorptio-desorptioisotermit

Hapettuneen sedimentin sorptio-desorptioisotermien kuvaajien kulmakertoimet olivat huomattavasti suurempia kuin valuma-alueen kuvaajien, mikä johtui sedimentin suuremmasta P:n sorptiokapasiteetista. Myös Uusitalo ja Tuhkanen (2000) totesivat P:n sorption olevan voimakkaampaa savimaissa kuin karkeammassa maissa. Valuma-alueen A- ja B-isotermit eivät poikenneet paljoa toisistaan, jolloin A-isotermi kuvastama tietyn lisäysliuoksen lisäys sai aikaan lähes yhtä suuren desorption tai sorption lähtötilanteesta kuin B-isotermi kuvastama tasapainoliuoksen P-pitoisuus tietyn lisäysliuoksen muodostamassa tasapainotilassa. Sedimentin A- ja B-isotermit vastaavasti poikkesivat toisistaan huomattavasti. Sedimentin A-isotermistä huomattiin, että lisäysliuoksen P:sta pidättyi huomattavasti enemmän sedimentinäytteeseen kuin valuma-alueenäytteeseen. B-isotermistä havaittiin, että vaikka sedimenttiin lisättiin suuria P-pitoisuuksia, niin tasapainoliuoksen P-pitoisuus jäi erittäin matalaksi.

Valuma-alueen maanäytteiden EPC-arvot sijoittuivat Hartikaisen (1982b) saamien aitosavimaiden ja karkeiden savimaiden väliin. Näyte 4 poikkesi muista valuma-alueenäytteistä: sillä oli samansuuruinen EPC kuin Hartikaisen (1982b) karkeiden

savimaiden keskiarvo (EPC 0,736 mg l⁻¹). Hapettuneen sedimentin EPC oli 0 mg l⁻¹ eli se sitoi kaiken lisätyn P:n. Hapettuneen sedimentin EPC jäi alle Hartikaisen (1982c) aitosavimaan keskiarvoisesta EPC:stä (0,118 mg l⁻¹). EPC:n perusteella kosteikon sedimentillä oli suuri intensiteetti sitoa itseensä valumaveden mukana tulevaa P:a, jos sedimentti on riittävän hapekasta, jolloin Fe on kokonaan hapettuneessa muodossa. Todellisuudessa kosteikon sedimentin P:n sorptiokapasiteetti ei ole yhtä suuri kuin tässä työssä saatiin, sillä luonnollisessa tilassa (pelkistynyt sedimentti) P:n sorptiointensiteetti on huomattavasti vähäisempi. Jos pelkistyneen sedimentin desorptio-sorptioisotermin määrittäminen olisi onnistunut typpikaapissa, olisi sen pohjalta voitu sanoa, millainen tilanne kosteikon pohjassa olisi oikeasti ollut näytteenottohetkellä. Hapettuneen sedimentin suuresta fosforinsitomiskapasiteetista voidaan päätellä, että maapartikkelin pinnalta on kosteikossa vapautunut P:a, jolloin uusia fosforinsitomispaiikkoja on muodostunut.

A- ja B-isotermien desorptiot kuvaavat näytteiden labiilin P:n määriä. A-isotermien labiili P on yhtä suuri kuin vesiuuton 1:50-uuttosuhteella saatu P-määrä, sillä uuttosuhde oli sama. Hartikaisen (1991) mukaan yksinkertainen vesiuutto voi aliarvioida labiilin fosforin määrää, sillä uuton aikana maa-aines ja liuos pyrkivät tasapainoon ja labiilin P:n kokonaismäärä jää vähäiseksi. Jos uuttosuhde olisi ollut sorptio-desorptioisotermejä määrittäessä väljempi, A-isotermien määrittämä labiilin P:n määrä olisi kasvanut samalla tavalla kuten vesiuuttoisen P:n määrä uuttosuhteen laimentuessa. B-isotermi yliarvioi labiilin P:n määrän samalla tavalla, sillä mittauspisteet eivät ala y-akselilta, jolloin Freundlichin yhtälöllä piirretyt kuvaajat kuvasivat labiilin P:n määrän liian suureksi. Todennäköisesti näytteiden oikea labiilin P:n määrä oli A- ja B-isotermien antamien tuloksien välissä. Q/I-kuvaajien numeerisia arvoja ei ole syytä pitää absoluuttisen labiilin P:n mittana, mutta samalla tavalla määritettyjä näytteitä voidaan vertailla toisiinsa ja labiilin P:n suuruusluokkia voidaan tällä perusteella arvioida.

A- ja B-isotermien ja TEHO-hankkeen mittaaman kosteikkoon tulevan veden perusteella määritetty valuma-alueen maanäytteistä desorboituvan P:n määrä on suuntaa-antava. Valumaveteen on liuennut muitakin ioneja kuin pelkästään fosfaattia, jotka lisäsivät veden ionivahvuutta. Ionivahvuuden lisääntymisellä on selvä negatiivinen yhteys P:n

desorptioon, jolloin kosteikossa tapahtunut P:n desorptio on ollut jonkin verran vähäisempää.

7.5 Astiakoe

Astiakokeen tulokset osoittivat hapettuneen sedimentin fosforinsitomiskyvyn todeksi, sillä kasvustojen P:n saannista huomattiin käytännön tasolla se, minkä laboratorioskokeet ilmaisivat valuma-alueen ja sedimentin eroavaisuuksina P:n pidättymisominaisuuksissa. P-lannoitusmäärät, mitä tässä kokeessa käytettiin, olivat huomattavasti suurempia kuin normaalisti peltoon laitettavat fosforimäärät. Maaseutuviraston julkaiseman oppaan mukaan ympäristötuen ehtojen mukaiseen lannoitukseen vuosille 2007-2013 P-lannoituksen enimmäismäärät rehunurmelle ovat $40 \text{ kg ha}^{-1}\text{v}^{-1}$ huonoon, $24 \text{ kg ha}^{-1}\text{v}^{-1}$ välttävään ja tyydyttävään $16 \text{ kg ha}^{-1}\text{v}^{-1}$ viljavuusluokkaan kuuluville peltomaille (Nummela ja Tuononen 2009). Kokeessa käytettyjen fosforilannoitemäärien levittäminen pellolle ei olisi ympäristön kannalta eikä taloudellisestikaan kannattavaa. Käytetyt fosforilannoitemäärät olivat kuitenkin tavanomaisia astiakokeissa (Sippola 1978, Ylärinta 1990, Sagoe ym. 1996) käytettyjä pitoisuuksia lukuun ottamatta sedimenttiin lisättyä lisälannoitusmääriä, jotka olivat astiakokeeseenkin poikkeuksellisen suuria pitoisuuksia. Ylärinta (1990) käytti omassa astiakokeessaan P-pitoisuutta $800 \text{ mg astia}^{-1}$ tutkiessaan sulfaatin ja fosfaatin vaikutusta raiheinän seleeninottoon.

Kasvustojen ensimmäisen ja toisen sadon erot johtuivat todennäköisesti myös sekä raiheinän kasvuvaiheesta että kasvuolosuhteista, kuten lämpötilasta ja kosteudesta. Kasvuolosuhteet eivät olleet vakioita, vaan toisen sadon aikana hellejakso vaikutti kasvuun positiivisesti. Valon määrä oli myös toisessa sadossa suurempi keskikesää lähestyttäessä.

7.5.1 Kasvustojen kuiva-ainesadot ja fosforipitoisuudet

Peltomaan ja sedimentin kasvustot erosivat ensimmäisen sadon aikana toisistaan huomattavasti. Peltomaan kasvusto oli silminnähävästi voimakkaampaa kuin sedimentin kasvusto. P-lannoittamattomat käsittelyt antoivat sekä matalimmat kuivapainot että pienimmän P-oton, joten P-lannoitus vaikutti edullisesti sekä raiheinän kasvuun että P:n ottoon. Lannoituksen vaikutus oli huomattavampi peltomaalla kuin sedimentillä kasvaneessa raiheinässä. Sedimentillä ensimmäiselle sadolle annettu P-lannoitus ei riittänyt takaamaan riittävän suurta tasapainoliuospitoisuutta normaaliin kasvuun, vaan kasvusto kärsi ankarasta P:n puutoksesta. Holford ja Mattingly (1976) totesivat inkubointikokeessaan suurimman osan lisätystä P:a siirtyvän nopeasti stabiiliin muotoon, mikä näkyi myös astiakokeessa, jossa sedimenttiin lisätty P oli todennäköisesti siirtynyt kasvin kannalta stabiiliin muotoon Fe-oksideihin ennen kuin siemenet kerkisivät itää. Kailan (1965b) ja Hartikaisen (1991) mukaan lannoitus vaikutti NH_4F - ja NaOH -uuttoisen P:n määriin, muttei H_2SO_4 -uuttoiseen P-pitoisuuteen. Astiakokeessa Fe:n hapettuessa muodostui P:lle uusia sitoutumispintoja ja Fe^{3+} :n pienempi pK_a -arvo suosi lannoituksessa lisätyn fosfaatin pidättymistä Fe-oksideihin kuin Al-oksideihin. Kaila (1965b) totesi maitten, joihin lisätty P-lannoitus pidättyy NaOH -fraktioon, vaativan normaalia voimakkaampaa P-lannoitusta, jotta sadon P:n saanti olisi riittävä. Tämä toteamus näyttää hapettuneella sedimentillä saatujen tulosten valossa pitävän paikkansa.

Peltomaan kasvustoissa ei ollut silmämääräisesti eroavuutta eri P-lannoitustasojen välillä, joten P-saanti on kuitenkin ollut P-lannoittamattomallakin sillä tasolla, että kasvi on pystynyt toimimaan kutakuinkin normaalisti. Raiheinä käytti lisätyn P:n tuottaakseen kasviainesta, ja P-pitoisuus jäi siksi pieneksi, kun P:n saanti oli minimitekijä. Kasvuston P-pitoisuudet kasvoivat myös P-lannoitusmäärän kasvaessa. Sedimentin kasvustojen P-pitoisuudet olivat liian alhaiset, ja puutosoireet olivat selvästi nähtävissä. Yli-Halla (1991) havaitsi raiheinällä esiintyvän ankaria P:n puutosoireita, jos kasvuston P-pitoisuus oli alle $1,0 \text{ g kg}^{-1}$, joka näytti olevan myös tässä tutkimuksessa puutosrajana, vaikka sedimentillä selviä puutosoireita esiintyi P-pitoisuuden ollessa myös yli $1,0 \text{ g kg}^{-1}$. Peltomaan kasvustojen P-pitoisuudet olivat sedimentin kasvustoja suuremmat, mutta P-lannoitusmääriin nähden niidenkin pitoisuudet olivat pienet. Yli-Halla (1990) totesi raiheinällä normaalin P-pitoisuuden olevan $3,0 \text{ g kg}^{-1}$, josta tässä kokeessa jäätin

reippaasti alle suurimmallakin P-lisäyksellä. Todennäköisin syy matalaan P-pitoisuuteen, jonka myös Yli-Halla (1990) havaitsi omissa tuloksissaan, oli voimakas N-lannoitus, joka aiheutti intensiivisen kasvimassan kasvun. Peltomaan suurempi sato johtui maan suuremmasta P:n desorptiosta. Kasvien P-oton seurauksena maanesteen P-pitoisuus laski, jolloin P:a desorpoitui riittävästi kasvin elintoimintoihin ja kasvuun. Hapettuneen sedimentin huomattavasti voimakkaampi sorptio sitoi P:n tiukasti hiukkaspinnoille kasveille käyttökeltvottomaan muotoon, jonka seurauksena kasvu jäi vähäiseksi.

Toisen sadon lisäyslannoitus sai aikaan sedimentillä peltomaan kaltaisen kasvuston. Sedimentille annetun lisälannoituksen aikaansaama kasvun normalisoituminen varmisti myös ensimmäisen sadon todellakin kärsineen P:n puutteesta. Tulosten perusteella peltomaalla havaittiin vastaavasti maan käyttökelpoisen P:n määrän vähenevän toisen sadon aikana, vaikkei silmämääräisesti kasvusto P:n puutteesta kärsinyt. Sedimentille annettu lisälannoitus mahdollisti myös peltomaan ja sedimentin paremman vertailun siinä, kuinka P-lannoitusmäärä vaikuttaa satoon. Ilman lisälannoitusta ei voitaisi sanoa, millä P-lannoitusmäärällä saatiin sedimentistä P-pitoisuudeltaan tai P-otoltaan samanlainen kasvusto kuin peltomaalta ensimmäisen sadon aikana. Peltomaan ensimmäisen sadon ja sedimentin toisen sadon väliselle tulosten vertailulle tuo kuitenkin virhettä sedimentistä ensimmäisen sadon mukana poistunut P-määrä.

7.5.2 Kasvustojen fosforiotto ja fosforilannoituksen hyväksikäyttöaste

Fosforilla lannoittamattoman peltomaan P-otto vastasi NH_4F -uuttoisen P:n määrää, mutta P-lannoittamattoman sedimentin kasvuston P-otto oli vähäistä verrattuna kasvualustan NH_4F -uuttoisen P:n määrään. Yli-Halla (1991) sai raiheinällä kahden ensimmäisen sadon aikana samansuuruiset P-otot fosforilannoitusmäärällä 60 kg ha^{-1} kuin tässä astiakokeessa peltomaalla P-lannoituksella 30 mg kg^{-1} (75 kg ha^{-1}). Sedimentin ensimmäisen sadon P-otto jäi selvästi vähäisemmäksi suurimmallakin fosforilannoitusmäärällä (210 mg kg^{-1}) kuin Yli-Hallan (1991) P-lannoittamaton kasvuston P-otto. Yli-Hallan (1991) tutkimuksessa kasvualustana käytetyn P-

lannoittamattoman vesiuttoiainen P oli uuttosuhteella 1:60 nelinkertainen hapettuneen sedimentin vesiuttoiiseen P:in verrattuna, mikä osaltaan selittää P-ottojen eroavaisuutta. Raiheinän P-otto oli kasvualustojen sisältämään epäorgaaniseen P:in nähden sedimentillä pieni ja peltomaalla normaali verrattaessa Yli-Hallan (1990) saamiin P-ottoihin maanäytteiden epäorgaanisesta P:sta, mitkä vaihtelivat 5-21 %:n välillä.

Fosforin suurempi desorptio peltomaasta näkyi myös vertailtaessa peltomaan ja sedimentin kasvustojen P-lannoituksen hyväksikäyttöasteita. Peltomaalla kasvaneen raiheinän hyväksikäyttöaste oli selvästi suurempi ensimmäisen sadon aikana. Toisen sadon aikana sedimentissä kasvaneelle kasvustolle annetun lisälannoituksen takia toisen sadon peltomaan ja sedimentin kasvustojen P-lannoituksen hyväksikäyttöasteet eivät olleet vertailukelpoisia keskenään. Sedimentillä toisen sadon kohdalla P-lannoituksen hyväksikäyttöaste jäi pieneksi runsaan lannoitusmäärän takia, vaikka kasvuston P-otto olikin huomattavasti suurempaa kuin ensimmäisen sadon aikana.

7.5.3 Kasvualustan pH-muutos

Astiakokeen aikana kasvualustojen pH laski. Sedimentillä pH-muutos oli selvästi suurempi kuin peltomaalla. Yli-Halla (1990) havaitsi myös kasvualustan pH:n laskevan astiakokeen aikana keskimäärin 0,5 pH-yksikköä. Kasvualustojen pH:n laskuun vaikutti osittain juurien oma toiminta, sillä hengittäessään juuret tuottavat hiilidioksidia ja kationeja ottaessaan protoneita ympäröivään maahan, jolloin pH laskee. Runsaan N-lannoituksen seurauksena kasvualustoissa saattoi olla vilkas nitrifikaatiomikrobitoiminta, jonka seurauksena pH laski, sillä yhtä moolia NH_4^+ -tyypeä kohden muodostuu nitrifikaatiossa kaksi moolia H^+ -ioneja. Kvartsihiekkan pH laski kaikkein eniten, sillä kvartsihiekassa ei ollut minkäänlaista puskurikapasiteettia pH-muutosta hillitsemässä.

Matalassa pH:ssa Al esiintyy liukoisessa Al^{3+} -muodossa (kuva 1) ja sen katsotaan olevan kasveille haitallista. Parker ym. (1988) havaitsivat vehnällä esiintyvän selvästi heikompaa juurikasvua, kun maan pH oli alle 4,95. Vastaavasti pH:n olleessa 5,2 ei

vehnän juuristossa esiintynyt selviä Al:n aiheuttamia myrkytysoireita (Parker ym. 1988). Kasvilajit sietävät kuitenkin liukoisen Al:n pitoisuuksia eri tavalla. Tässä työssä peltomaalla pH oli noin 5,0 ja sedimentillä 4,5 astiakokeen päätyttyä. Sedimentin pH oli sen verran matala, että liukoisen Al^{3+} :n voi olettaa heikentäneen raiheinän juurtenkasvua ja ravinteiden saantia. Lisätyn P-lannoituksen positiivinen vaikutus kasvuun näytti kuitenkin olevan suurempi kuin mahdollisen liukoisen Al^{3+} -pitoisuuden negatiivinen vaikutus, sillä sedimentin toinen sato oli selvästi ensimmäistä satoa suurempi.

Sedimentin kasvusto, joka ei saanut P-lannoitusta, kasvoi paremmin toisen sadon aikana kuin ensimmäisessä sadossa. Tälle voi olla monta eri selitystä, mutta todennäköisemmin tämä johtui pH:n laskun myötä liuenneen kalsiumfosfaatin vapautuneesta P:sta. Al:n muuttuessa liukoiseksi, myös sen sitoma P muuttuu liukoiseksi. Happamoitumisen takia vapautunut P ei kuitenkaan ollut kauaa kasveille käyttökelpoisessa muodossa, sillä kasvien juuret joutuivat kilpailemaan Fe-oksidiin kanssa vapautuneesta P:sta.

Astiakokeen jälkeen määritetyt johtoluvut olivat sedimentillä selvästi suuremmat kuin peltomaalla. Tämä johtui sedimentin heikommasta kasvusta, jolloin ravinteiden otto oli myös heikompaa ja kasvualustaan jäi astiakokeen päätyttyä enemmän lannoituksessa annettuja ravinteita, jotka aiheuttivat korkeamman johtoluvun. Ionivahvuuden kasvu vähensi desorptiota, mikä voi olla osatekijänä kasvuston heikkoon P:n saantiin.

8 Johtopäätökset

Kosteikon sedimentissä oli huomattavasti suurempi P-pitoisuus kuin valuma-alueen maanäytteissä. Kosteikossa tapahtuu valuma-alueelta kulkeutuvan maa-aineksen lajittumista, sillä kosteikon loppupäässä vedessä on jäljellä vain kaikkein hienoin kiintoaines laskeutumassa kosteikon pohjalle. Sedimentin hienomman maa-aineksen reaktiivinen pinta-ala oli valuma-aluetta suurempi, koska sedimentissä oli suuremmat rauta- ja alumiinipitoisuudet, joilla on merkittävä rooli fosforin (P) pidätyksessä. Sedimentin riittävällä happipitoisuudella on suurin merkitys P:n pidätykseen.

kosteikon sedimenttiin. Jos sedimentissä on vähän happea, ferrirauta pelkistyy ferroraudaksi, ja ferriraudan sitoma fosfaatti vapautuu. Pelkistyneessä sedimentissä vesiliukoisen P:n pitoisuus oli huomattavasti suurempi kuin hapettuneessa sedimentissä. Tällöin sedimentistä voi vapautua yläpuoliseen veteen suoraan leville käyttökelpoista P:a ja sitä voi kulkeutua laskuojaa pitkin vesistöön. Alumiinin fosforinpidätysominaisuuksiin pelkistyneillä oloilla ei ole vaikutusta, jolloin alumiinin rooli korostuu P:n pidättymisessä sitä mukaa, mitä pelkistyneemmät olot sedimentissä ovat. Fosfaatti ei sitoudu Al-oksidiin kuitenkaan niin lujasti kuin Fe-oksidiin, joten hapettuneessa sedimentissä Fe-oksidit näyttivät vaikuttavan kaikkein eniten P:n pidättymiseen. Tämä kävi ilmi astiakokeessa, jossa raiheinän kasvu oli P-puutoksen takia huomattavasti heikompaa sedimentissä kuin valuma-alueella.

Astiakokeen perusteella kosteikon sedimenttiä ei kannata levittää pellolle ainakaan suuria määriä, sillä se voi aiheuttaa kasveille P-puutosta, jota joudutaan korjaamaan suuremmalla P-lannoitusmäärällä. Lisätty P pidättyy tiukasti Fe-oksidien pintaan ja voi huuhtoutua uudelleen vesistöihin maapartikkelien mukana, jolloin koko kierto lähtee uudestaan käyntiin. Kaikkein paras sijoituspaikka ruopatulle sedimentille olisi alue, jossa etenkin helppoliukoisen P:n huuhtoumat ovat suuria ja sedimentti ei toimi kasvialustana. Tällainen sijoituskohde sedimentille olisi tuotantoeläinten jalottelutarhojen pohjamateriaalina. Jalottelutarhojen pintamateriaali koostuu yleensä karkeasta vettä läpäisevästä materiaalista, josta eläinten virtsan ja ulosteen ravinteet pääsevät helposti lävitse aiheuttaen ravinnepäästöjä. Jalottelutarhan pintamateriaalin alapuolella sijoitettu sedimenttikerros pystyy pidättämään suuren määrän P:a. Sedimentti täytyy sekoittaa karkeampaan maa-ainekseen, sillä veden täytyy mennä sedimenttikerroksen läpi, jotta P:n pidättyminen olisi mahdollisimman tehokasta. Sedimentti sisältää niin suuren savespitoisuuden, että pelkkä sedimentti tiivistyessään muodostaisi vettä läpäisemättömän kerroksen. Tällöin P:n sitoutuminen jäisi vähäiseksi ja sedimentin pinnalle jäänyt vesi voisi saada sedimentin pelkistymään, jolloin Fe:n sitoma P vapautuisi ja olisi vaarassa huuhtoutua ympäristöön.

Tässä työssä tutkimuskohteena käytetty kosteikko on vanha laskeutusallas, joka on saanut kosteikkomaisia piirteitä. Laskeutusallastaustastaan johtuen allas on syvä, ja rehevästä kasvustosta johtuen kosteikon pohjalle laskeutuu orgaanista-ainesta, jolloin mikrobitoiminnan seurauksena sedimentti on normaalisti hapettomassa tilassa.

Pelkistyneessä sedimentissä oli kuitenkin suuri vesiliukaisen P:n pitoisuus, vaikka P olisi voinut poistua sedimentistä yläpuoliseen vesikerrokseen. Todennäköisesti sedimentin suuri savespitoisuus ja pohjaeläimistön puuttuminen hidastivat liukaisen P:n kulkeutumista sedimentistä veteen. Tiiviissä savirakenteisessa sedimentissä ei ole suuria huokosia, joita pitkin liukoinen P pääsisi nopeasti veteen. Jos pohjaa muokattaisiin esimerkiksi ruoppaamalla, on vaara saada hyvin suuri liukaisen P:n määrä liikkeelle sedimentistä. Siksi onkin erittäin tärkeää pyrkiä tekemään kosteikon ruoppaus aliveden aikaan, ettei kosteikosta pääse P:a sen alapuoliseen vesistöön aiheuttamaan rehevöitymistä.

9 Lähteet

- Baghdady, N. & Sippola, J. 1983. Total heavy metal recovery by aqua regia soils of different origin. *Annales Agriculturae Fenniae* 22: 175-185.
- Barber, S. A. 1995. Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach. 2. painos. John Wiley & Sons, New York. 417 s.
- Barrow, N. J. 1974. Effect of previous addition of phosphate on phosphate adsorption by soil. *Soil Science* 118: 82-89.
- Bohn, H. L., McNeal, B. L. & O'Connor, G. A. 2001. Soil Chemistry. 3. painos. John Wiley & Sons, New York. 307 s.
- Braskerud, B. C. 2005. Retention of soil particles and phosphorus in small constructed wetlands in agricultural watersheds. Teoksessa: Nutrient management in agricultural watersheds: A wetlands solution. E. J. Dunne, K. R. Reddy ja O. T. Carton (toim.), s. 121-131. Wageningen Academic Publishers The Netherlands.
- Chang, S. C. & Jackson, M. L. 1958. Soil phosphorus fractions in some representative soils. *Journal of Soil Science* 9: 109-119.
- Christensen, K. K. & Andersen, F. Ø. 1997. Influence of *Littorella uniflora* on phosphorus retention in sediment supplied with artificial porewater. *Aquatic Botany* 55: 183-197.
- Cowen, W. F. & Lee, G. F. 1976. Algal nutrient availability and limitation in Lake Ontario during IFYGL. Part 1. Available phosphorus in urban runoff and Lake Ontario tributary waters. Duluth, Minnesota, U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory. 218 s.
- Dunne, E. J., Culletion, n., O'Donovan, G. Harrington, R. & Daly, K. 2005. Phosphorus retention and sorption by constructed wetland soils in Southeast Ireland. *Water Research* 39: 4355-4362.
- Dunne, E. J. & Reddy, K. R. 2005. Phosphorus biogeochemistry of wetlands in agricultural watersheds. Teoksessa: Nutrient management in agricultural watersheds: A wetlands solution. E. J. Dunne, K. R. Reddy ja O. T. Carton (toim.), s. 121-131. Wageningen Academic Publishers, The Netherlands.
- Dorich, R. A., Nelson, D. W. & Sommers, L. E. 1980. Algal availability of sediment phosphorus in drainage water of the Blanc creek watershed. *Journal of Environmental Quality* 9: 557-563.
- Ekholm, P. 1994. Bioavailability of phosphorus in agriculturally loaded rivers in southern Finland. *Hydrobiologia* 287: 179-194.
- Elonen, P. 1971. Particle-size analysis of soil. *Acta Agralia Fennica* 122. 122 s.

- Fitter, A. H. & Sutton, C. D. 1975. The use of Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *Journal of Soil Science* 26: 241-246.
- Froelich, P. N. 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnology and Oceanography* 33: 649-668.
- Green, D. B., Logan, T. J. & Smeck, N. E. 1978. Phosphate adsorption-desorption characteristics of suspended sediments in the Maumee River basin of Ohio. *Journal of Environmental Quality* 7: 208-212.
- Hartikainen, H. 1979. Phosphorus and its reactions in terrestrial soils and lake sediments. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland*. 5: 537-624.
- Hartikainen, H. 1982a. Relationship between phosphorus intensity and capacity parameters in Finnish mineral soils. I Interpretation and application of phosphorus sorption-desorption isotherms. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 54: 245-250.
- Hartikainen, H. 1982b. Relationship between phosphorus intensity and capacity parameters in Finnish mineral soils. II Sorption-desorption isotherms and their relation to soil characteristics. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 54: 251-262.
- Hartikainen, H. 1982c. Water soluble phosphorus in Finnish mineral soils and its dependence on soil properties. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 54: 89-98.
- Hartikainen, H. 1986. Phosphorus concentration of soil-water extract as a function of extraction ratio. *Transactions XIII Congress of the International Society of Soil Science, Hamburg II*: 325-326.
- Hartikainen, H. 1991. Potential mobility of accumulated phosphorus in soil as estimated by the indices of Q/I plots and by extractant. *Soil Science* 152: 204-209.
- Hartikainen, H. & Simojoki, A. 1997. Changes in solid- and solution-phase phosphorus in soil on acidification. *European Journal of Soil Science* 48: 493-498.
- Hartikainen, H. 2009. Aineiden käyttäytyminen maaperässä. *Maaperän reaktiot. Teoksessa: Paasonen-Kivekäs, M., Peltomaa, R., Vakkilainen, P. & Äijö, H. (toim.). Maan vesi- ja ravinnetalous - Ojitus, kastelu ja ympäristö. Salaojayhdistys ry. s. 114-139.*
- Holford, I. C. R. & Mattingly, G. E. G. 1976. A model for the behavior of labile phosphate in soil. *Plant and Soil* 44: 219-229.
- Howard-Williams, C. 1985. Cycling and retention of nitrogen and phosphorus in wetlands: a theoretical and applied perspective. *Freshwater Biology* 15: 391-431.

Hsu, P. H. & Jackson, M. L. 1960. Inorganic phosphate transformations by chemical weathering in soil as influenced by pH. *Soil Science* 90: 16-24.

Häikiö, M. 1998. Laskeutusaltaan toimivuus maatalouden vesiensuojelussa. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen moniste 110. 85 s.

Kaila, A. 1965a. Some phosphorus test values and fractions of inorganic phosphorus in soils. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 37: 175-185.

Kaila, A. 1965b. The fate of water-soluble phosphate applied to some mineral soils. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 37: 104-115.

Knuuttila, S., Kallio, K. & Salo, S. 1992. Ravinnetaset ja rehevöityminen maatalouden kuormittamissa järvissä. Teoksessa: Rekolainen, S. & Kauppi, L. (toim.). *Maatalous ja vesien kuormitus. Yhteistutkimusprojektin tutkimusraportti. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja* 359: 51-66.

Kuo, S. 1996. Phosphorus. Teoksessa: *Methods of Soil Analysis; Part III. Chemical Methods*. Soil Science Society of America book series 5: 906-907.

Lee, G. F., Sonzogni, W. C. & Pear, R. D. 1977. Significance of oxic vs anoxic conditions for lake Mendota sediment phosphorus release. Teoksessa: *Interactions between sediments and fresh water*. Golterman, H. L. (toim.) *Proceedings of an international symposium held at Amsterdam, the Netherlands*. s. 294-306.

Liikanen, A., Puustinen, M., Koskiahio, J., Väisänen, T., Martikainen, P. & Hartikainen, H. 2004. Phosphorus removal in a wetland constructed on former arable land. *Journal of Environmental Quality* 33: 1124-1132.

Lindsay, W. L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York. 449 s.

Lookman, R., Vandeweert, N., Merckx, R. & Vlassak, K. 1995. Geostatistical assessment of the regional distribution of phosphate sorption capacity parameters (Fe_{ox} and Al_{ox}) in northern Belgium. *Geoderma* 66: 285-296.

Lukkari, K., Leivuori, M. & Hartikainen, H. 2008. Vertical distribution and chemical character of sediment phosphorus in two shallow estuaries in the Baltic Sea. *Biogeochemistry* 90: 171-191.

Mengel, K. & Kirkby, E. 2001. *Principles of plant nutrition*. 5th edition. Kluwer Academic Publishers. Netherlands. s. 849.

Murphy, J. & Riley, J.P. 1962. A modified single-solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36.

Mäntylähti, V. 2003. Suomen peltojen viljavuus 1986-1990, 1991-1995, 1996-2000. [verkkodokumentti]. Viljavuuspalvelu Oy. [viitattu 17.11.2010]. Saatavissa: <http://www.viljavuuspalvelu.fi>

Niskanen, R. 1989a. Extractable aluminium, iron and manganese in mineral soils. I. Dependence of extractability on the pH of oxalate, pyrophosphate and EDTA extractants. *Journal of Agricultural Science in Finland* 61: 73-78.

Niskanen, R. 1989b. Extractable aluminium, iron and manganese in mineral soils. II. Extractability by oxalate and pyrophosphate. *Journal of Agricultural Science in Finland* 61: 79-87.

Nummela, P. & Tuononen, M. 2009. Opas ympäristötuen ehtojen mukaiseen lannoitukseen 2007-2013. [verkkodokumentti]. Maaseutuvirasto. [viitattu 1.3.2011]. Saatavissa: <http://www.mavi.fi>

Nyroos, H., Partanen-Hertell, M., Silvo, K. & Kleemola, P. 2006. Vesiensuojelun suuntaviivat vuoteen 2015. Taustaselvityksen lähtökohdat ja yhteenveto tuloksista. *Suomen ympäristö* 55. Suomen ympäristökeskus. 68 s.

Parfitt, R. L., Atkinson, R. J. & Smart, R. St. C. 1975. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Science Society of America* 39: 837-841.

Parker, D. R., Kinraide, T. B. & Zelazny, L. W. 1988. Aluminum speciation and phytotoxicity in dilute hydroxy-aluminum solutions. *Soil Science Society of America Journal* 52: 438-444.

Patrick, W. H. & Khalid, R. A. 1974. Phosphate release and sorption by soils and sediments: Effect of aerobic and anaerobic conditions. *Science* 186: 53-55.

Peltovuori, T. 2006. Phosphorus in agricultural soils of Finland – characterization of reserves and retention in mineral soil profiles. *Pro Terra* 26. University of Helsinki. 69 s.

Peltovuori, T. 2007. Sorption of phosphorus in field-moist and air-dried samples from four weakly developed cultivated soil profiles. *European Journal of Soil Science* 58: 8-17.

Peltovuori, T., Uusitalo, R. & Kauppila, T. 2002. Phosphorus reserves and apparent phosphorus saturation in four weakly developed cultivated pedons. *Geoderma* 110: 35-47.

Pietiläinen, O-P. & Rekolainen, S. 1991. Dissolved reactive and total phosphorus load from agricultural and forested basins to surface waters in Finland. *Aqua Fennica* 21: 127-136.

Puustinen, M., Koskiaho, J., Gran, V., Jormola, J., Maijala, T., Mikkola-Roos, M., Puumala, M., Riihimäki, J., Rätty, M. & Sammalkorpi, I. 2001. Maatalouden vesiensuojelukosteikot: VESIKOT-projektin loppuraportti. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö 499. 55 s.

- Puustinen, M., Koskiahio, J., Jormola, J., Järvenpää, L., Karhunen, A., Mikkola-Roos, M., Pitkänen, J., Riihimäki, J., Svensberg, M. & Vikberg, P. 2007. Maatalouden monivaikutteisten kosteikkojen suunnittelu ja mitoitus. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö 21. 74 s.
- Rajan, S. S., Perrot, K. W. & Saunders, W. M. H. 1974. Identification of phosphate-reactive sites of hydrous alumina from proton consumption during phosphate adsorption at constant pH values. *Journal of Soil Science* 25: 438-447.
- Reddy, K. R., Sacco, P. D., Graetz, D. A., Campbell, K. L. & Sinclair, L. R. 1982. Water treatment by aquatic ecosystem: Nutrient removal by reservoirs and flooded fields. *Environmental Management* 6: 261-271.
- Rekolainen, S., Ekholm, P., Ulén, B. & Gustafson, A. 1997. Phosphorus loss from agriculture to surface waters in the Nordic countries. Teoksessa: Tunney, H., Carton, O. T., Brookes, P. C. & Johnston, A. E. (toim.). Phosphorus loss from soil to water. CAB International, Wallingford. s. 77-95.
- Saarela, I., Järvi, A., Hakkola, H. & Rinne, K. 2003. Phosphorus status of diverse soils in Finland as influenced by long-term P fertilisation I. Native and previously applied P at 24 experimental sites. *Agricultural and Food Science in Finland* 12: 117-132.
- Saari, E. & Paaso, A. 1980. Mineral element composition of Finnish foods. II. Analytical methods. *Acta Agriculturae Scandinavica Supplementum* 20: 80-89.
- Sagoe, C. I., Ando, T., Kouno, K. & Nagaoka, T. 1996. Response of Italian ryegrass to phosphorus in organic-acid treated phosphate rocks. *Journal of the Faculty of Applied Biological Science* 35: 199-209.
- Sims, J. H. 2000. The role of soil testing in environmental risk assessment for phosphorus. Teoksessa: Sharpley, A. N. (toim.) *Agriculture and Phosphorus Management*. CRC Press LLC: 57-81.
- Sippola, J. 1978. Availability of soil reserves of copper, iron and manganese. *Annales Agriculturae Fenniae* 17: 153-157.
- Sippola, J. & Jansson, H. 1979. Soil phosphorus test values obtained by acid ammonium acetate, water and resin extraction as predictors of phosphorus content in timothy (*Phleum Pratense* L.). *Annales Agriculturae Fenniae* 18: 225-230.
- Soinne, H. 2000. Maan jäätyminen vaikutus fosforin pidättymiseen. *Pro Terra* 2. University of Helsinki. 56 s.
- Szilas, C. P., Borggaard, O. K. & Hansen, H. C. B. 1998. Potential iron and phosphate mobilization during flooding of soil material. *Water, Air, and Soil Pollution* 106: 97-109.
- Twinch, A. J. 1987. Phosphate exchange characteristics of wet and dried sediment samples from a hypertrophic reservoir: Implications for the measurements of sediment phosphorus status. *Water Research* 21: 1225-1230.

Uusitalo, R., Turtola, E. & Yli-Halla, M. 1998. Biologisesti käyttökelpoisen fosforin pitoisuus pinta- ja salaojavesissä. Salaojituksen Tutkimusyhdistys Ry:n tiedote 23: 47-55.

Uusitalo, R. & Tuhkanen H-R. 2000. Phosphorus saturation of Finnish soils: evaluating an easy oxalate extraction method. *Agricultural and Food Science in Finland* 9: 61-70.

Uusitalo, R. & Ekholm, P. 2003. Phosphorus in runoff assessed by anion exchange resin extraction and an algal assay. *Journal of Environmental Quality* 32: 633-641.

Uusitalo, R., Turtola, E. & Lemola, R. 2007. Phosphorus losses from a subdrained clayey soil as affected by cultivation practices. *Agricultural and Food Science* 16: 352-365.

Uusitalo, R., Ekholm, P., Lemola, R. & Turtola, E.. 2008. Fosforikuormitukseen vaikuttavien tekijöiden muutokset ympäristöohjelmakausien aikana. Teoksessa: Turtola, E. & Lemola, R. (toim.). Maatalouden ympäristötuen vaikutukset vesistökuormitukseen, satoon ja viljelyn talouteen v. 2000-2006 (MYTVAS 2). Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus. Maa- ja elintarviketalous 120. s. 11-23.

Van der Paauw, F. 1971. An effective water extraction method for the determination of plant available soil phosphorus. *Plant and Soil* 34: 467-481.

Viljavuuspalvelu Oy. Happamuus ja ravinteisuus 2006-2009 ProAgria Farman alueella. [verkkodokumentti]. Tulolaari. [viitattu: 15.2.2011]. Saatavissa: <http://www.tulolaari.fi>

Woltemade, C. J. 2000. Ability of restored wetlands to reduce nitrogen and phosphorus concentrations in agricultural drainage water. *Journal of Soil and Water Conservation* 55: 303-309.

Yli-Halla, M. 1990. Comparison of a bioassay and three chemical methods for determination of plant-available P in cultivated soils of Finland. *Journal of Agricultural Science in Finland* 62: 213-219.

Yli-Halla, M. 1991. Phosphorus supplying capacities of soils previously fertilized with different rates of P. *Journal of Agricultural Science in Finland* 63: 75-83.

Yli-Halla, M., Hartikainen, H., Ekholm, P., Turtola, E., Puustinen, M. & Kallio, K. 1995. Assessment of soluble phosphorus load in surface runoff by soil analyses. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 56: 53-62.

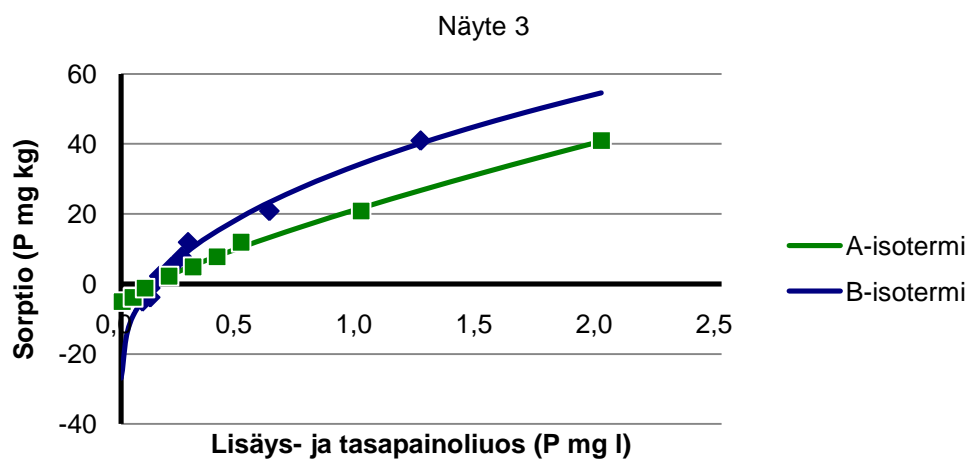
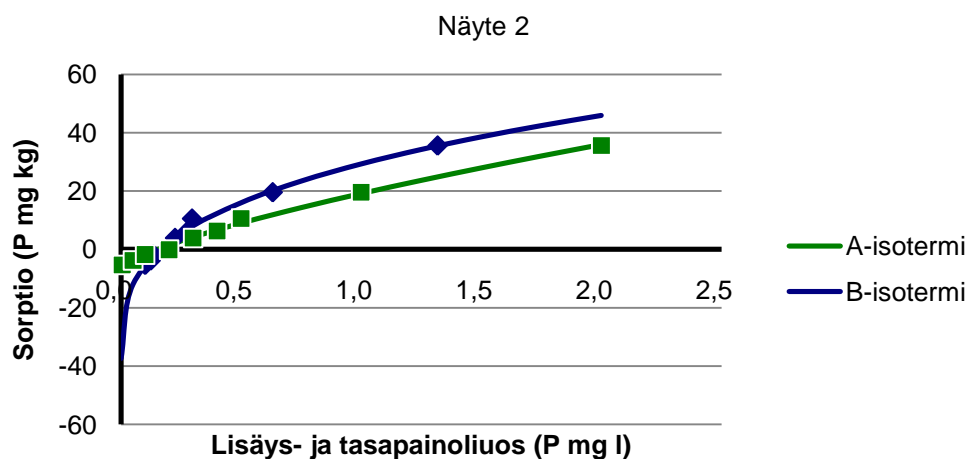
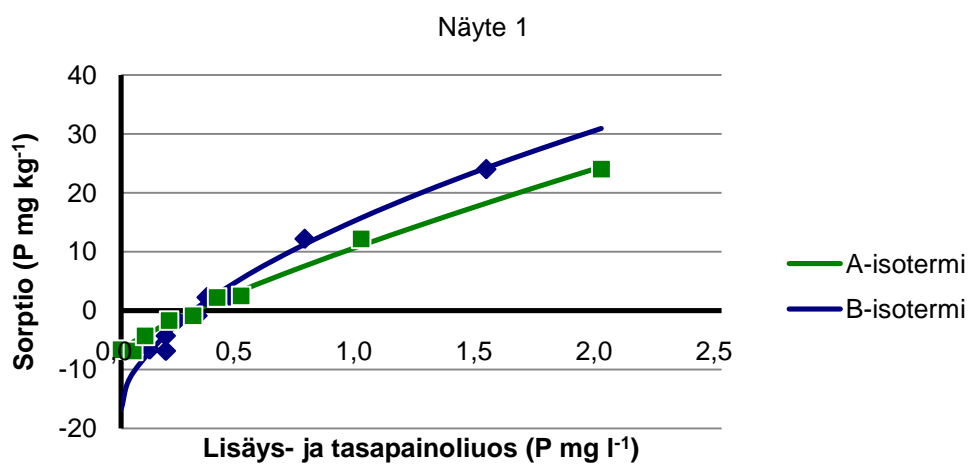
Yli-Halla, M. & Hartikainen, H. 1996. Release of soil phosphorus during runoff as affected by ionic strength and temperature. *Agricultural and Food Science in Finland* 5: 193-202.

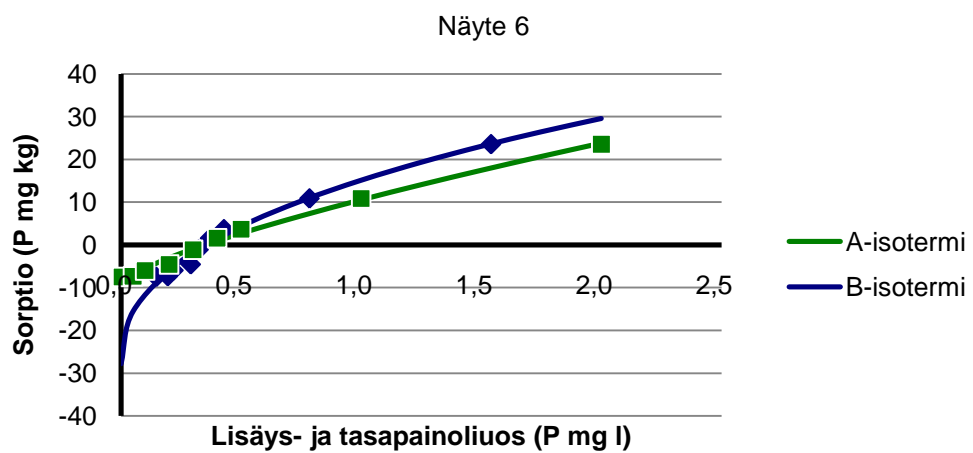
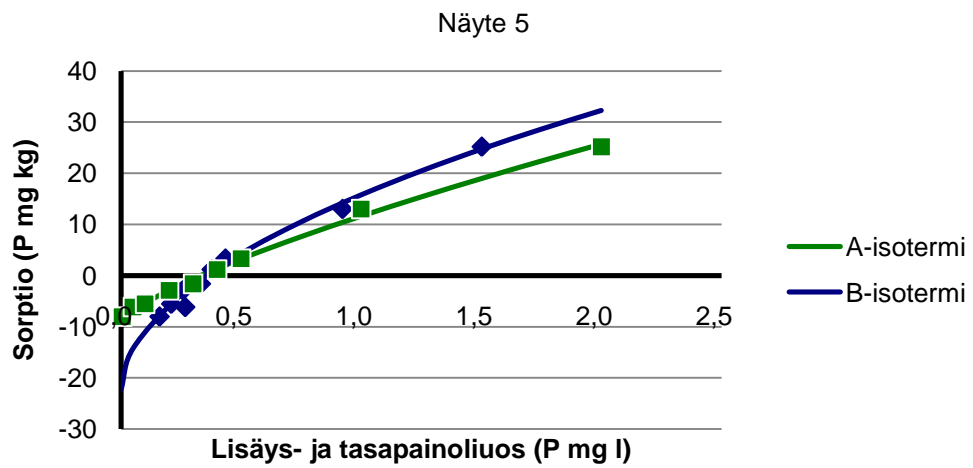
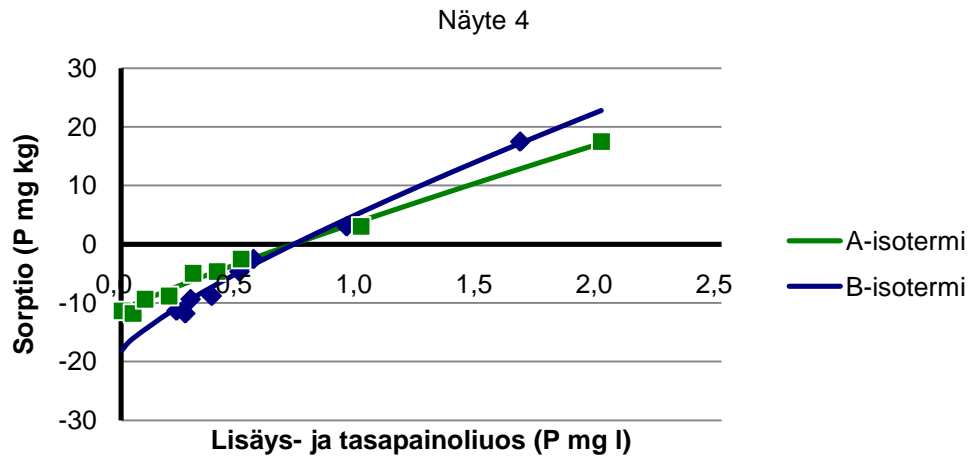
Yli-Halla, M., Hartikainen, H. & Väättäinen, P. 2002. Depletion of soil phosphorus as assessed by several indices of phosphorus supplying power. *European Journal of Soil Science* 53: 431-438.

Yläranta, T. 1990. Effects of liming and the addition of sulphate and phosphate on the selenium content of Italian rye grass. *Annales Agriculturae Fenniae* 29: 141-149.

Liite 1

Valuma-alueen maanäytteiden A- ja B-isotermit sekä niiden yhtälöt ($Q = a \cdot I^b - c$) ja EPC-arvot.





Näyte	A-isotermi	B-isotermi
1	$Q = 17,978 * I^{0,801} - 6,951$	$Q = 32,475 * I^{0,554} - 16,777$
2	$Q = 25,594 * I^{0,728} - 6,467$	$Q = 66,696 * I^{0,321} - 37,384$
3	$Q = 27,312 * I^{0,765} - 5,234$	$Q = 61,229 * I^{0,412} - 26,884$
4	$Q = 15,355 * I^{0,898} - 11,387$	$Q = 23,671 * I^{0,793} - 18,255$
5	$Q = 20,515 * I^{0,754} - 8,905$	$Q = 37,986 * I^{0,520} - 22,227$
6	$Q = 19,262 * I^{0,756} - 8,699$	$Q = 42,930 * I^{0,418} - 27,799$

Näyte	EPC (mg l ⁻¹)	Labiili P (mg kg ⁻¹)
1	0,30	7,0
2	0,14	6,5
3	0,13	5,6
4	0,74	11,4
5	0,33	8,9
6	0,33	8,7